ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

BAND 126

MIT 89 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1927

PRINTED IN GERMANY

Eugen S
Heinric
G. Brea
Carl Fo
Carl Fo
Gustav
O. Hass
A. Wei
Rudolf

Wilhel
W. Schr
J. Salpe
Mitteilun
Tungsten
Paul Ge
Ostwal
H. Geig
C. Doel
Formán
Müller-
J. Franc

Heinric
Alfred
Z. Star
Herbert
Carl F

Inhalt von Band 126.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 27. März 1927.

Bücherschau:

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 20. April 1927.

M. F. M.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben Mai 1927.

Über die komplizierte homogene Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch molybdänsaures Natrium.

Von

Eugen Spitalsky und **A. Funck** †.

(Laboratorium für physikalische Chemie der Universität Moskau.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 12. 26.)

Die vorliegende Arbeit ist der Untersuchung der katalytischen Eigenschaften molybdänsaurer Salze gewidmet. Sie stellt einen Teil der systematischen Untersuchungen im Gebiete der homogenen Katalyse dar, die in unserem Laboratorium ausgeführt werden, im Zusammenhang mit der Zwischenprodukttheorie von Spitalsky[1]).

Während bis jetzt die Molybdänsäure hauptsächlich in bezug auf die katalytische Wirkung bei Reaktionen zwischen zwei verschiedenen Stoffen studiert wurde[2]), war unsere Aufgabe im Zusammenhang mit der erwähnten systematischen Untersuchung die inneren Prozesse kennen zu lernen, die bei der katalytischen Wirkung der molybdänsauren Salze auf die Zersetzung eines Stoffes, des Wasserstoffsuperoxyds, sich abspielen.

Die Fähigkeit des Molybdäns, analog den mit ihm verwandten Elementen, z. B. Chrom, Wolfram, Uran, mit Wasserstoffsuperoxyd eine ganze Reihe von komplexen Verbindungen, sogenannten Persäuren, zu bilden[3]), versprach interessante Beziehungen im Sinne der gleichzeitigen Bildung von mehreren Zwischenprodukten während der Katalyse.

Andererseits mussten die spezifischen Unterschiede der Molybdänsäure in bezug auf die Affinitätskonstanten der Bildung verschiedener Zwischenprodukte experimentelles Material zur Verallgemeinerung und Prüfung der Zwischenprodukttheorie liefern.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 257 (1926).

2) Brode, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 257 (1901).

3) Riesenfeld, Ber. **38**, 1885, 3380, 3578 (1905); Melikoff und Pissarjewsky, Ber. **31**, 632, 2448 (1898).

Jedoch haben sich ausser den erwarteten Beziehungen ganz besondere Eigentümlichkeiten der molybdänsauren Salze bei ihrer Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd herausgestellt, die unsere Untersuchung durchaus erschwerten, und erst nach einer ganzen Reihe systematischer Experimente gelang es uns, die beobachteten, höchst komplizierten und scheinbar ganz unreproduzierbaren Erscheinungen zu zerteilen, und auf solche Weise den wahren katalytischen Prozess von eigenartigen kinetischen Komplikationen zu isolieren.

Auf den ersten Blick verläuft die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und verdünnten Lösungen des neutralen Natriummolybdats recht einfach. Je nach der Konzentration färbt sich die Lösung mehr oder weniger intensiv rotbraun und es geht die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit allmählicher Abschwächung der Farbe vor sich.

Der Versuch aber einer quantitativen Untersuchung der Kinetik dieser Reaktion und besonders der Versuch, ihren wahren katalytischen Charakter mittels kinetischer Untersuchung der wiederholten Wirkung des Katalysators auf abermals zugefügtes Wasserstoffsuperoxyd festzustellen, führte zu ganz widersprechenden Resultaten.

Dieser Umstand in Verbindung mit der hohen Empfindlichkeit des kinetischen Verlaufes der Katalyse gegenüber der Konzentration der H'-Ionen sowie Kupferionen, veranlasste uns, diese Faktoren vollständig wegzuschaffen bzw. durch Konstanthalten zu eliminieren.

Dennoch brachten uns alle vorgenommenen Massnahmen wie z. B. Gebrauch ideal reinen Wassers, frei von Schwefelwasserstoff, von Kohlensäure und besonders von geringsten Metallspuren, andererseits vollständiger Ausschluss der Berührungsmöglichkeit unserer Lösungen mit der Kohlensäure der Luft, und endlich die Beseitigung der Wirkungsmöglichkeit des Glases auf die Reaktion (Paraffinieren der Glaskölbchen), nicht zu erwünschten reproduzierbaren Resultaten, und die Geschwindigkeitsgrössen schwankten in verschiedenen Experimenten bis auf 20 bis 40 und viel mehr Prozent, und die Geschwindigkeitskurven unterschieden sich sogar äusserst stark in ihrer Form.

Die naheliegende Vermutung, dass der Katalysator während der Reaktion irgendeiner chemischen Veränderung, z. B. Reduktion, unterlegen ist, fand bei der näheren Untersuchung seiner Eigenschaften nach dem Schluss der katalytischen Reaktion keine Bestätigung.

Die Möglichkeit des langsamen Verlaufes der Hydrolyse der Molybdänsalze vorausgesetzt, stellten wir eine Reihe von Experimenten mit längerem Aufbewahren der verdünnten Reaktionsmischung vor der Zugabe des konzentrierten Wasserstoffsuperoxyds.

Andererseits stellte es sich heraus, dass der Verlauf der Reaktion sehr verschieden war, je nachdem, ob unser Katalysator zum erstenmal mit Wasserstoffsuperoxyd zur Wirkung gelangte, oder schon vorher grössere Mengen Wasserstoffsuperoxyd zersetzt hatte. Daher versuchten wir diese komplizierende Erscheinung zu beseitigen durch Gebrauch von Katalysatorlösungen, die vor dem Versuch schon mit Wasserstoffsuperoxyd bearbeitet worden waren.

Doch führten uns auch diese Experimente nicht zum Ziele, bis es uns endlich gelang, in der Kinetik unserer Katalyse selbst eine höchst eigenartige Erscheinung herauszufinden, die wahrscheinlich durch einen relativ langsamen Bildungsprozess eines passiven Zwischenprodukts und besonders langsame Zersetzung desselben nach dem Schluss der katalytischen Reaktion bedingt ist.

In der vorliegenden experimentellen Arbeit erlauben wir uns nun eine kurze Beschreibung der von uns schliesslich erhaltenen Resultate zu geben, sowohl in bezug auf die erwähnten spezifischen Eigentümlichkeiten der Molybdänsäure, die ihre katalytische Wirkung komplizieren, als auch in bezug auf den echten katalytischen Prozess, der sich frei von den störenden Eigentümlichkeiten vollzieht.

Erfordert die quantitative Untersuchung katalytischer Prozesse überhaupt grosse Genauigkeit und Sauberkeit der Arbeit, so musste zu der vorliegenden Arbeit wegen der oben erwähnten Ursachen eine ganz besondere Peinlichkeit verwendet werden. Die zur Untersuchung gebrauchten Stoffe waren: Mercks garantiert reines absolut säurefreies Perhydrol, molybdänsaures Natrium „Kahlbaum“, doppelt umkristallisiert (die Analyse dieses Präparats ergab 68·50 % MoO_3, 12·16 % H_2O und 19·30 % Na_2O), seine wässerige Lösung besass eine neutrale Reaktion. Das Wasser für die Lösungen wurde von uns extra durch zweifache Destillation in Jenaer Glasapparaten vorbereitet. Sein spezifischer Widerstand war nicht unter $1 \cdot 10^6$ Ohm.

Die jeweilige Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds wurde wie immer nach dem entwickelten Sauerstoffvolum mit Hilfe des Apparates von Walton-Spitalsky[1]) bestimmt, oder auch durch Permanganat-Titration von Proben, die unmittelbar nach der Entnahme plötzlich in eine ungefähr zweifachnormale Schwefelsäure eingegossen wurden, wobei die Reaktion momentan zum Stillstande[2]) kam.

Die Geschwindigkeit der Reaktion wurde als der mittlere Umsatz

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 79 (1910).
2) Spitalsky, Ber. **43**, 3187 (1910).

pro Minute in einem kleinen Zeitintervall $-\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} \cdot 10^6$ in Mol H_2O_2 berechnet und in Form von Geschwindigkeitskurven ausgedrückt. Es sind in weiterem die Konzentration des Katalysators C_{MoO_3} in Molen MoO_3 und diejenige von Säure C_{HNO_3} bzw. Alkali C_{NaOH} in Äquivalenten pro Liter angegeben.

Wir geben hier unsere Resultate nur in Form von Diagrammen wieder, indem wir auf das nähere Studium des zahlenmässigen Materials später zurückkommen werden.

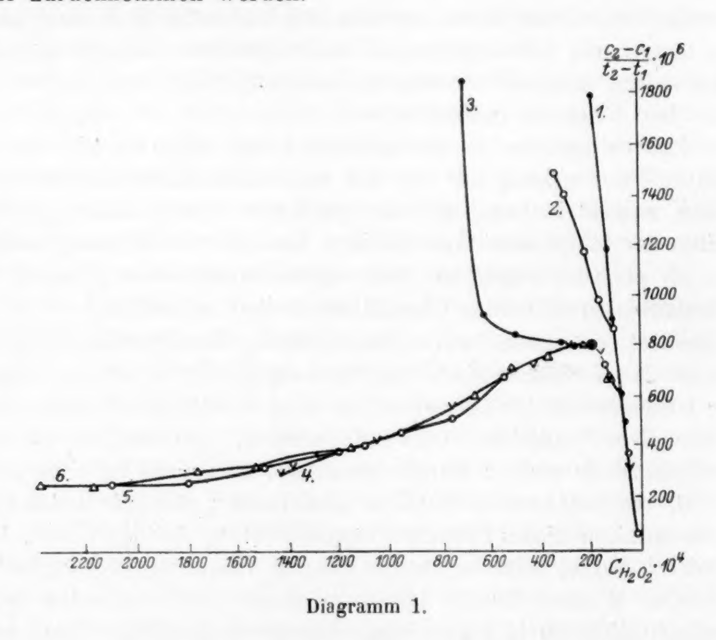


Diagramm 1.

Verschiedene Reaktionsordnung der Katalyse bei verschiedener Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds.

Zuerst führen wir die Resultate an, welche zeigen, wie stark die Geschwindigkeitskurven der Katalyse auseinander gehen, d. h. wie stark die Reaktionsordnung sich ändert, wenn man das molybdänsaure Natrium bei sonst gleichen Bedingungen mit verschiedener Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds reagieren lässt.

Im Diagramm 1 sind diese Resultate zusammengestellt, wobei hier, wie auch in allen anderen Fällen, auf der Abszissenachse die Molarkonzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds und auf der Ordinatenachse

die ihnen entsprechenden Werte der mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten, auch in Mol-Wasserstoffsuperoxyd je Minute aufgetragen sind.

Versuchsbedingungen: $C_{MoO_3} = 0{\cdot}01343$ Mol/Liter.

Versuch Nr.	Anfangskonzentration $C_{0\,H_2O_2}$
1	0·191
2	0·327
3	0·779
4	1·460
5	2·436
6	4·291

Wie das Diagramm zeigt, verläuft die Katalyse bei kleinen Anfangskonzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds umgemein schnell und viel schneller als bei den grösseren Anfangskonzentrationen, und zwar mit höchst starker Abnahme der Geschwindigkeit (Versuch 1 und 2).

Mit der Vergrösserung von $C_{0\,H_2O_2}$ erweist sich die Geschwindigkeit seiner Zersetzung bei denselben Konzentrationen viel kleiner, und der beinahe geradlinige Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeitskurve bei kleineren $C_{0\,H_2O_2}$ verwandelt sich bei grösseren $C_{0\,H_2O_2}$ zuerst in eine noch sehr steile Kurve mit scharfem Abfall der Geschwindigkeitswerte (Versuch 3), und dann weiter bei noch grösseren Anfangskonzentrationen in eine Geschwindigkeitskurve mit relativ sehr niedrigen, allmählich aufsteigenden Werten und einem ganz bestimmten Maximum gegen Ende der Reaktion (Versuch 4).

Eine noch weiter gehende Vergrösserung der Anfangskonzentration des H_2O_2 übt keinen weiteren Einfluss mehr auf den kinetischen Verlauf der Reaktion und die Geschwindigkeitskurven legen sich sehr gut aufeinander (Versuch 5 und 6).

Besonders auffallend ist diese Unabhängigkeit von der weiteren Vergrösserung der Anfangskonzentration des Substrates im Versuch 6 mit der grossen Anfangskonzentration gleich 4·291 Mol, in welchem nach fünfzehnstündigem Verlauf der Reaktion (auf dem Diagramm nicht gezeigt) mit einer beinahe konstanten und relativ kleinen Reaktionsgeschwindigkeit die Geschwindigkeitskurve gegen Ende der Reaktion denselben Aufstieg zeigt, wie auch in vorhergehenden Versuchen.

Analoge Ergebnisse hatten wir auch in allen anderen Versuchen mit anderen Konzentrationen des Katalysators.

Es ist einleuchtend, dass bei der Aufeinanderwirkung des molybdänsauren Natriums auf das Wasserstoffsuperoxyd, besonders bei

kleineren Mengen des letzteren, ein ganz anderer chemischer, bzw. chemisch-katalytischer Prozess vor sich geht, der für die weitere Wirkung des Katalysators nicht charakteristisch und mit sehr schneller Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds verbunden ist. Bei grossen Anfangskonzentrationen des H_2O_2 verläuft offenbar dieser eigentümliche Prozess sehr schnell in den ersten Minuten der Reaktion und lässt sich an den Geschwindigkeitskurven kaum merken. Dagegen verwirrt dieser Prozess den ganzen Reaktionsverlauf bei kleineren Anfangskonzentrationen des Substrates.

Es ist sehr wichtig, dass dieser eigentümliche Anfangsprozess der katalytischen Reaktion mit keiner Änderung in der chemischen Natur des Katalysators, wie z. B. Reduktion der Molybdänsäure bis zu niedrigeren Oxydationsstufen verbunden ist. Dies zeigt schon der konstante Farbencharakter der Reaktionslösung während der Katalyse und vollständige Farblosigkeit der nach der Reaktion restierenden Katalysatorlösung. Ausserdem wurde von uns speziell nachgewiesen, dass nach dem endgültigen Schluss der katalytischen Reaktion in der Reaktionslösung kein Stoff verbleibt, der irgendwie reduzierend, z. B. auf die Kaliumpermanganatlösung einwirkt.

Verschiedener kinetische Verlauf der Katalyse bei der erstmaligen und wiederholten Reaktion.

Nach den oben angeführten Versuchen müssen wir also beim Katalysator zwei verschiedene Zustände unterscheiden: den einen unstabilen, der sich bei der Anfangswirkung des Wasserstoffsuperoxyds äussert, und den zweiten stabilen, welchen der Katalysator nach der Reaktion mit grösseren Mengen des Wasserstoffsuperoxyds einnimmt.

Ist es nun für die Erreichung des stabilen Zustandes des Katalysators notwendig, dass derselbe eben mit grossen Konzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds schon reagiert hatte oder kommt er nach der Reaktion mit kleineren Mengen mit Wasserstoffsuperoxyd auch schon zu diesem stabilen Zustande, welchem die normalen Geschwindigkeitskurven mit dem Geschwindigkeitsmaximum entspricht?

Die auf dem Diagramm 2 dargestellten speziellen Versuche wurden so ausgeführt, dass ein und dieselbe Katalysatorlösung wiederholter Wirkung kleinerer Mengen von Wasserstoffsuperoxyd unterworfen wurde.

Der Versuch 2 ist also die Fortsetzung des Versuches 1 mit derselben Katalysatorlösung, und ebenso der Versuch 4 die Fortsetzung von dem

Versuch 3; der Versuch 5 ist identisch mit dem auf dem Diagramm 1 angeführten Versuch 4 und dient hier nur zum Vergleich als Beispiel des normalen Verlaufes.

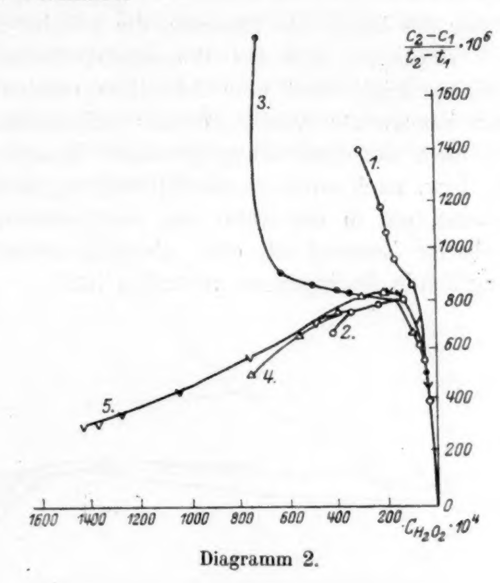


Diagramm 2.

Versuchsbedingungen.

Versuch Nr.	C_{MoO_3}	Anfangskonzentration $C_0\,H_2O_2$	Die Menge H_2O_2 in Grammmol die von einem Mol Katalysator vor dem kinetischen Versuch zersetzt war
1	0·01464	0·323	0
2	0·01343	0·468	22
3	0·01464	0·765	0
4	0·01343	0·784	58
5	0·01343	1·460	0

Wir sehen hier also ausserordentlich deutlich, wie stark sich die Kinetik bei der wiederholten Wirkung des Katalysators von derjenigen bei der ursprünglichen Reaktion unterscheidet, und dass andererseits die Reaktionsordnung, d. h. die Geschwindigkeitskurven auch schon nach der Einwirkung kleinerer Mengen vom Wasserstoffsuperoxyd normal wird.

Wie besondere Versuche zeigten, ruft die weitere, vielfach wiederholte Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds keine weiteren Änderungen

in der Reaktionsordnung mehr hervor (vgl. S. 5). Es genügen also schon kleinere Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, damit der Katalysator seinen stabileren Zustand annimmt.

Um nun über die Natur der Prozesse, die bei der ursprünglichen Wirkung des Katalysators und des Wasserstoffsuperoxyds sich abspielen, mit Wahrscheinlichkeit eine Annahme machen zu können, musste die Frage beantwortet werden, ob der stabile Zustand, welchen der Katalysator nach der Einwirkung grösserer Mengen des Wasserstoffsuperoxyds, bzw. nach wiederholter Einwirkung kleinerer Mengen desselben annimmt, ein in der Natur des molybdänsauren Natriums liegender dauerhafter Zustand ist, oder ob er seinerseits an irgendwelche vorübergehende Bedingungen gebunden ist.

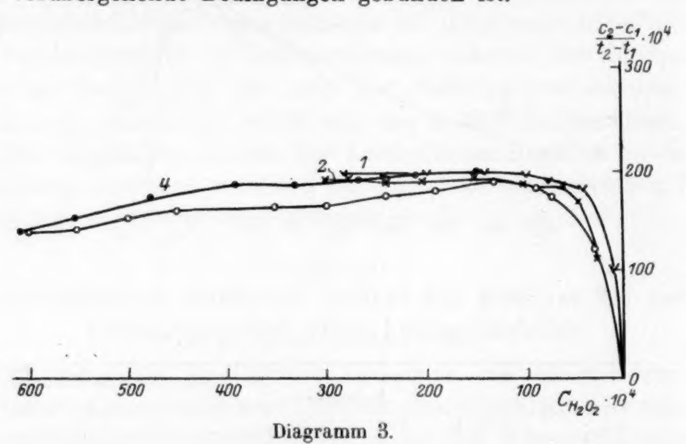


Diagramm 3.

Es hat sich nun eben das Zweite erwiesen. Der Katalysator, der nach dem praktischen Abschluss der katalytischen Reaktion sich selbst überlassen wird, behält allerdings seinen stabilen Zustand ziemlich lange, aber doch nur eine bestimmte Zeit, und verhält sich bei dem neuen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd je nach der Dauer seiner Aufbewahrung entweder wie ein stabiler oder wie ein ursprünglicher unstabiler Katalysator.

Bei einer Konzentration des Katalysators gleich 0·01343 verliert er nämlich schon nach 22 bis 24 Stunden seine normal-katalytischen Eigenschaften und ergibt die Geschwindigkeitskurven, die denjenigen von Versuch 1 und 3 des Diagramms 2 analog sind. Bei einer Konzentration von 0·00354 behält er dagegen noch nach zwei Tagen seine stabil-katalytischen Eigenschaften.

Auf dem Diagramm 3 sind die dieser Katalysatorkonzentration entsprechenden Geschwindigkeitskurven aufgetragen, und zwar nach etwa 40 Stunden nach dem Schlusse der ursprünglichen Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd. Wie man sieht, fallen diese Geschwindigkeitskurven mit den normalen ziemlich gut zusammen und sind dabei unabhängig von der Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds.

Dagegen sehen wir auf dem Diagramm 4 den Katalyseverlauf mit einem Katalysator, welcher seinen stabilen Zustand bei der Aufbewahrung schon wieder verloren hat.

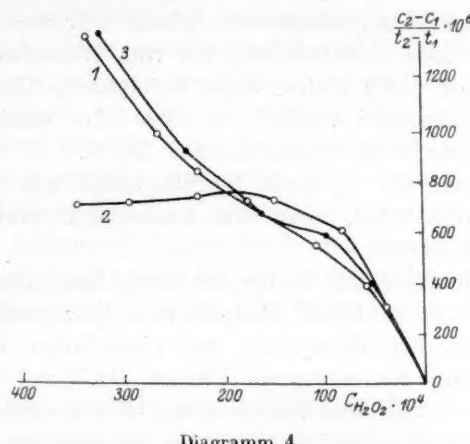


Diagramm 4.

Versuchsbedingungen: $C_{MoO_3} = 0{\cdot}0134$, $C_{0H_2O_2} = 0{\cdot}385$.

Versuch 1: Erstmalige Reaktion mit H_2O_2.
„ 2: Die wiederholte Reaktion 6 Stunden nach dem Schluss der ursprünglichen Reaktion.
„ 3: Die wiederholte Reaktion 5 Tage nach dem Schluss der ursprünglichen Reaktion.

Es ist also das Zeitintervall, in welchem die Stabilität des Katalysators noch erhalten bleibt, wenn auch ziemlich gross, so jedenfalls beschränkt. Wie spezielle Versuche, die wir hier der Kürze wegen nicht wiedergeben, gezeigt haben, ist diese Zeit ungefähr proportional der Konzentration des Katalysators.

Es war dies eben die Erscheinung, die uns sehr lange verborgen geblieben war und unsere Arbeit erschwerte. Sie findet ihre teilweise Erklärung in der weiter beschriebenen Eigentümlichkeit der Molybdänkatalyse, die in der äusserst langsamen Zersetzung eines sich während der Katalyse bildenden anscheinend passiven Zwischenprodukts besteht.

Die verlangsamte Zersetzung der am Ende der Katalyse verbleibenden kleinen Mengen von Wasserstoffsuperoxyd.

In seinem stabilen Zustand führt, wie die Versuche zeigen, der Molybdänkatalysator die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds nach ganz gesetzmässigen, wenn auch ziemlich komplizierten Geschwindigkeitskurven, und zwar ganz bis zum Ende, soviel man bei der üblichen Genauigkeit der Messung nach dem Volum des sich entwickelten Sauerstoffs, oder nach der Anfangstitration der zur Reaktion genommenen Wasserstoffsuperoxydlösung beurteilen kann.

Aber bei speziellen, besonders sorgfältigen Versuchen erweist sich, dass ganz am Ende der Reaktion, wo vom Wasserstoffsuperoyd nur noch sehr wenig übrig bleibt, seine katalytische Zersetzung unverhältnismässig langsamer verläuft, so dass eine gewisse Menge von Wasserstoffsuperoxyd sozusagen stecken bleibt. Es lässt sich diese Menge eben noch mit $^1/_{40}$ norm. Permanganatlösung nachweisen und ebenso auch durch einen, wenn auch ausserordentlich kleinen, Volumzuwachs des Sauerstoffs.

Es hat sich dann nun weiter erwiesen, dass solange in der Reaktionslösung auch so kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd unzersetzt bleiben, der Katalysator bei wiederholter Wirkung seinen normalen Zustand mit normalem Verlauf der Geschwindigkeitskurve entwickelt. Und mit dem Verschwinden der allerletzten Reste des Wasserstoffsuperoxyds verliert auch der Katalysator seinen stabilen Zustand.

Es ist daher höchst wahrscheinlich, dass dieses steckenbleibende Wasserstoffsuperoxyd in Form von einem beständigeren Zwischenprodukt in der Reaktionslösung existiert, welches entweder ganz farblos, oder sehr schwach gefärbt ist. Und in der Tat ruft die Ansäuerung einer solchen Reaktionslösung mit starker Schwefelsäure eine deutliche Gelbfärbung hervor.

Die ideale Katalyse durch das Natriummolybdat und ihre Kinetik.

Es lässt sich also das Natriummolybdat in der Lösung zu einem echten idealen Katalysator machen, wenn man nur dafür sorgt, dass das erwähnte, sich langsam bildende Zwischenprodukt in der Katalysatorlösung in kleinsten Mengen von vornherein schon vorhanden ist, wenn man also zu der Katalyse die Molybdatlösung nimmt, welche vorher mit Wasserstoffsuperoxyd bearbeitet worden war und dieselbe

nicht später als etwa nach 20 bis 30 Stunden nach der Bearbeitung verwendet. Unter diesen Bedingungen sind die Geschwindigkeitskurven vollständig reproduzierbar und besitzen eine ganz bestimmte Form mit ausgeprägtem Geschwindigkeitsmaximum bei einer bestimmten Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds. Die sonstige Vorgeschichte des Katalysators spielt jetzt keine Rolle mehr, und, wie es für die echte Katalyse notwendig ist, entspricht jeder Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds ein ganz bestimmter Wert der Reaktionsgeschwindigkeit.

Im grossen und ganzen sind die Geschwindigkeitskurven denjenigen bei der Chromsäurekatalyse sehr ähnlich und bestätigen, dass die von Spitalsky[1]) beschriebene verwickelte Katalyse bei der Chromsäure nicht ein alleinstehender Fall ist, sondern eine ganz gesetzmässige Erscheinung dort darstellt, wo der Katalysator mit dem Substrat mehrere Zwischenprodukte gleichzeitig bilden kann.

Andererseits zeigen die Geschwindigkeitskurven der Molybdänkatalyse ganz bedeutende Unterschiede von denen der Chromsäurekatalyse, indem die Kurven bei der Molybdänkatalyse nur ein Geschwindigkeitsmaximum, dagegen kein Minimum besitzen.

Die Abhängigkeit der Kinetik der Molybdänkatalyse in neutralen Lösungen von der Konzentration des Katalysators.

Auf dem Diagramm 5 sind die Beispiele des kinetischen Verlaufes der echten Katalyse bei verschiedenen Konzentrationen des Katalysators zusammengestellt. Die Form der Geschwindigkeitskurven ist vollständig unabhängig von der Konzentration des Katalysators, wenn auch, wie es auch sein muss, die H_2O_2-Konzentrationen, die dem Geschwindigkeitsmaximum entsprechen, sich mit der Konzentration des Katalysators verschieben, und zwar, so dass je grösser die Molybdatkonzentration ist, bei desto grösseren Konzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds das Geschwindigkeitsmaximum liegt.

In dem flachen Teile der Geschwindigkeitskurven, wo die Geschwindigkeit beinahe unabhängig von der Konzentration des Substrates ist, erweisen sich die Geschwindigkeitswerte als proportional der Konzentration des Katalysators und ebenso auch die maximalen Werte der Geschwindigkeit im Intervall des Maximums.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 179 (1910).

Versuchsbedingungen.

Versuch Nr.	c_{MoO_3}	$c_{0\,H_2O_2}$	
1	0·00354	0·060	Wiederholte Reaktionen
2	0·01343	0·200	
3	0·04029	0·300	

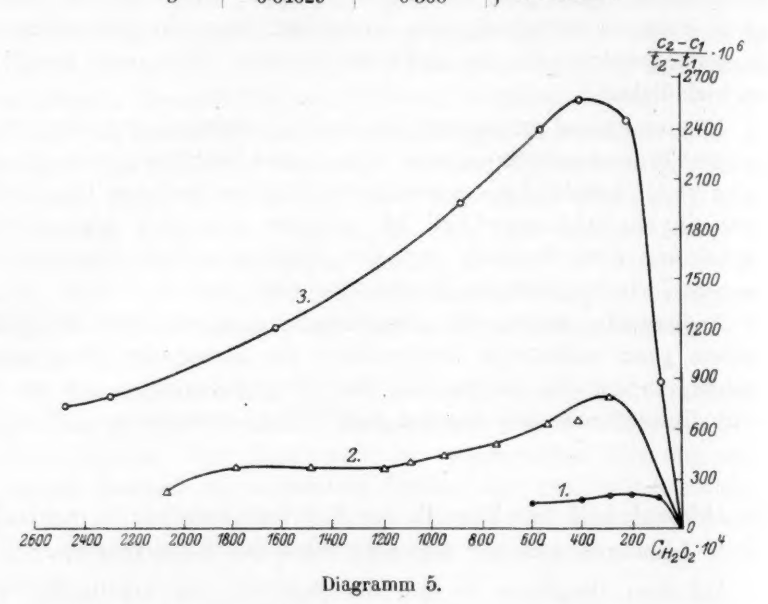


Diagramm 5.

Der Einfluss von $H^{\cdot}$- und HO'-Ionen.

Die Molybdänsäurekatalyse des Wasserstoffsuperoxyds ist der Chromsäurekatalyse auch in der Beziehung sehr ähnlich[1]), dass sie äusserst empfindlich ist gegenüber $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ionen, wobei aber der Einfluss dieser Aktivatoren, oder dieser Hilfsstoffe hier bei der Molydänkatalyse wieder ein ganz spezifischer ist, entsprechend den speziellen Verhältnissen der Affinität der Zwischenprodukte. Die Empfindlichkeit gegen $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen äussert sich auch hier nicht nur in der Vergrösserung bzw. Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch in vollständiger Veränderung der Reaktionsordnung selbst.

Starke Ansäuerung (z. B. mit Salpetersäure) einer Reaktionslösung, die etwa 0·01 Mol Natriummolybdat und daneben genügend Wasser-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 179 (1910).

stoffsuperoxyd enthält, bringt die vorher starke Wasserstoffsuperoxydzersetzung sofort vollständig zum Stillstand, wobei die Lösung sich intensiv gelb färbt, entsprechend den in sauren Lösungen beständigen Permolybdaten. Aber auch ganz kleine Konzentrationen der Säure wirken auf die Molybdänkatalyse im Gegensatz zu der Chromsäurekatalyse sehr stark hemmend.

Aus dem Diagramm 6 ist dieser Einfluss der Säurekonzentration ersichtlich, aber was besonders bemerkenswert ist, verschwindet in

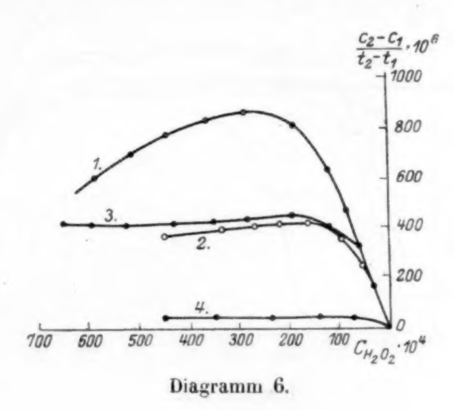
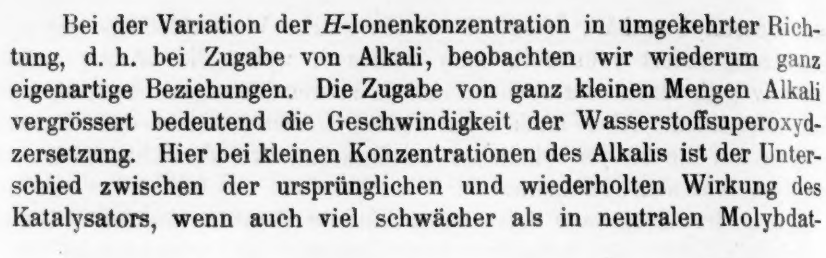


Diagramm 6.

Versuchsbedingungen.

Versuch Nr.	C_{MoO_3}	C_{HNO_3}	
1	0·0147	0	Wiederholte Reaktion
2	0·0147	0·0027	" "
3	0·0147	0·0027	Erstmalige "
4	0·0147	0·0055	" "

Gegenwart der Säure auch der Unterschied zwischen der ursprünglichen und der wiederholten Reaktion, welcher, wie wir gesehen haben, bei neutralen Lösungen so stark ausgeprägt ist. Mit anderen Worten nimmt das molybdänsaure Natrium in Gegenwart von Säure auch bei kleineren Konzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds seinen stabilkatalytischen Zustand momentan an. Auf dem Diagramm 6 sieht man, wie die Geschwindigkeitskurven der wiederholten Versuche (Kurve 2) und der ursprünglichen Katalyse (Kurve 3) beinahe vollständig zusammenfallen.


Bei der Variation der *H*-Ionenkonzentration in umgekehrter Richtung, d. h. bei Zugabe von Alkali, beobachten wir wiederum ganz eigenartige Beziehungen. Die Zugabe von ganz kleinen Mengen Alkali vergrössert bedeutend die Geschwindigkeit der Wasserstoffsuperoxydzersetzung. Hier bei kleinen Konzentrationen des Alkalis ist der Unterschied zwischen der ursprünglichen und wiederholten Wirkung des Katalysators, wenn auch viel schwächer als in neutralen Molybdat-

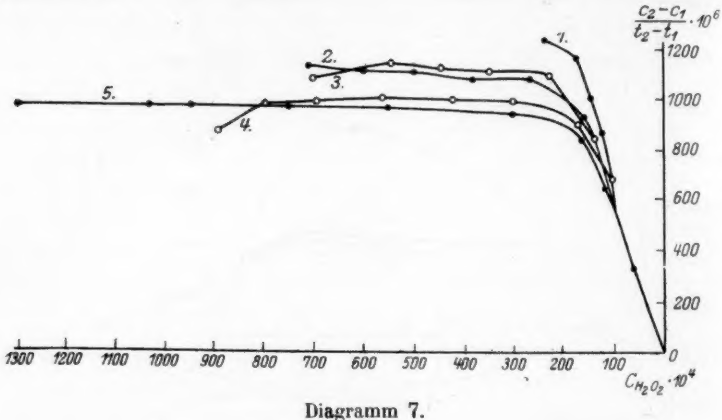


Diagramm 7.

Versuchsbedingungen.

Versuch Nr.	C_{MoO_3}	C_{NaOH}	$C_{0\,H_2O_2}$	
1	0·0134	0·0745	0·314	Erstmalige Reaktion
2	0·0134	0·0745	0·774	" "
3	0·0134	0·0745	0·742	" "
4	0·0134	0·0745	0·935	Wiederholte "
5	0·0134	0·0745	1·550	" "

lösungen, so doch jedenfalls vorhanden, wie es aus dem Diagramm 7 ersichtlich ist.

Bei grösseren Alkalikonzentrationen (Versuche 4 und 5, Diagramm 7) verschwindet aber dieser Unterschied. Bei sonst gleichen Bedingungen verlaufen auch hier die wiederholten Reaktionen langsamer als die ursprünglichen.

Was nun die Reaktionsordnung selbst anbelangt, so sehen wir, dass die Form der Geschwindigkeitskurven in schwach alkalischen Lösungen sich von denjenigen in neutralen Lösungen insofern unter-

scheiden, als hier die Geschwindigkeit mit der Abnahme der H_2O_2-Konzentration beinahe konstant bleibt, und dass hier andererseits die Geschwindigkeitsmaxima ganz verschwinden.

Wieder neue Erscheinungen beobachten wir bei noch grösseren Konzentrationen des Alkalis. Während die kleinen Alkalikonzentrationen die katalytische Wirkung des Molybdänsalzes bedeutend verstärken, ändert sich hier bei grösseren Alkalikonzentrationen die Re-

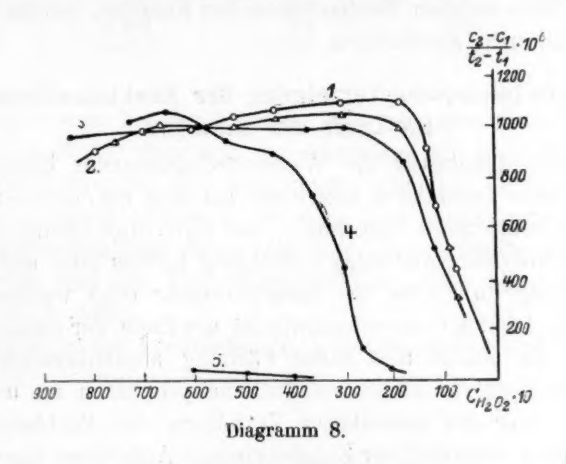


Diagramm 8.

Versuchsbedingungen.

Versuch Nr.	C_{MoO_3}	C_{NaOH}	$C_{0\,H_2O_2}$	
1	0·0134	0·0096	0·840	Wiederholte Reaktion
2	0·0134	0·0233	0·815	„ „
3	0·0134	0·0745	0·900	„ „
4	0·0134	0·3140	0·992	„ „
5	0·0134	0·932	0·605	Erstmalige „

aktionsordnung wieder in der Richtung (die Kurve 4 im Diagramm 8), dass hier ausser dem Verschwinden des Maximums die Geschwindigkeit der Reaktion schon bei mittleren H_2O_2-Konzentrationen sehr stark abzufallen anfängt. Und ausserdem wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei noch grösseren Alkalikonzentrationen fast verschwindend klein (Diagramm 8).

So äussert sich der H'- bzw. OH-Ioneneinfluss auf die Katalyse des Molybdänsalzes sehr kompliziert und dabei mit ganz besonders ausgeprägtem Optimum der H- bzw. OH-Ionenwirkung.

Die im allgemeinen analoge Gesetzmässigkeit hatten wir auch bei der Chromsäurekatalyse[1]), nur war dort der Einfluss ein umgekehrter, indem eben die H-Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit verstärkten.

Wenn ausserdem in sauren Lösungen der Chromsäure ihre teilweise Reduktion zu dreiwertigem Chrom jene Gesetzmässigkeit etwas verwickelte, so haben wir bei der Molybdänkatalyse keine chemischen Nebenwirkungen und müssen deshalb dieses H-Ionenoptimum ausschliesslich dem inneren Mechanismus der Katalyse, genau so wie bei Fermentreaktionen, zuschreiben.

Kolorimetrische Verfolgung der Reaktionslösung im Laufe der Katalyse.

Die Molybdänkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds bietet auch insofern ein ganz besonderes Interesse, als hier ein seltener Fall vorliegt, wo die reagierende Substanz — das H_2O_2 und ebenso der Katalysator — die Molybdänsalzlösung vollständig farblos sind und dabei die Reaktionslösung im Laufe der Katalyse mehr oder weniger intensiv gefärbt wird. Die Färbung verschwindet am Ende der Katalyse wieder vollständig. Es gehört also diese Färbung ausschliesslich den sich während der Katalyse bildenden Zwischenprodukten an und infolgedessen kann hier die quantitative Verfolgung der Farbintensität und ihrer Änderung während der Katalyse einen Aufschluss über die Konzentrationen der Zwischenprodukte und ihre Änderung im Laufe der Katalyse im Zusammenhang mit der Kinetik geben.

Es wurden von uns zahlreiche kolorimetrische Messungen im Laufe der Katalyse ausgeführt, wobei wir uns allerdings mit einem einfachen Kolorimeter nach Dubosque begnügt haben, weil die Gasentwicklung während der Reaktion die genaueren kolorimetrischen Messungen mit komplizierten Spektrophotometern sehr erschweren würde.

In den Tabellen 1 bis 4 befinden sich die Angaben des Kolorimeters in Millimetern der Schichthöhe von den untersuchten Lösungen, die eine gleiche Farbintensität mit einer Vergleichslösung zeigt, welche während der Dauer des Versuchs eine konstante Färbung besass. Wie wir nun aus den Tabellen sehen werden, ändert sich die Farbintensität im Laufe der Katalyse und in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren vollständig gesetzmässig, aber viel komplizierter als man erwarten sollte.

Vor den Versuchen ist die Katalysatorlösung mit H_2O_2 12 Stunden bearbeitet worden.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 179 (1910).

Tabelle 1. Die Farbintensität der katalytischen Lösung als Funktion der H_2O_2-Konzentration.

C_{MoO_3}	$C_{H_2O_2}$	Schichthöhe der katalytischen Lösung in Millimeter	Verhältnis der $C_{H_2O_2}$	Verhältnis der Farbintensität
0·00417	1·392	2·7	(1)	(1)
0·00417	0·696	3·5	0·50	0·77
0·00417	0·348	5·5	0·25	0·54
0·00417	0·174	10·0	0·125	0·27

So ergibt sich bei der Katalyse mit neutralen Natriummolybdatlösungen (Tabelle 1), dass mit der Abnahme der H_2O_2-Konzentration auch die Farbintensität sich vermindert, aber viel langsamer, als die H_2O_2-Konzentration abnimmt, so dass hier unabhängig von irgendwelchen Versuchsfehlern ein zweifelloser Parallelismus im Gange der Farbintensität und der H_2O_2-Konzentration, aber keine direkte Proportionalität, besteht.

Anders ist es bei konstanter H_2O_2-Konzentration und verschiedener Katalysatorkonzentration (Tabelle 2).

Tabelle 2.
Die Farbintensität der katalytischen Lösung bei konstanter $C_{H_2O_2}$ als Funktion der Konzentration des Katalysators.

C_{MoO_3}	$C_{H_2O_2}$	Schichthöhe der katalytischen Lösung in Millimeter	Verhältnis der C_{MoO_3}	Verhältnis der Farbintensität	
0·00483	0·483	10·0	(1)	(1)	Erstmalige Reaktion
0·01449	0·483	3·5	3	2·86	
0·00483	0·483	10·0	(1)	(1)	Wiederholte Reaktion
0·01449	0·483	3·3	3	3·03	

Hier ist dagegen die Farbintensität bei sonst gleichen Bedingungen der Katalysatorkonzentration ziemlich genau einfach proportional.

Beim Übergang zu schwach-sauren Lösungen ist die Färbung der Lösung während der Katalyse überhaupt schwächer. Die Beziehung zwischen der Farbintensität und der Säurekonzentration (Tabelle 3) erweist sich als viel komplizierter, indem die Farbintensität viel langsamer als proportional der Säurekonzentration abnimmt.

Tabelle 3.

Die Farbintensität der katalytischen Lösung bei konstanter $C_{H_2O_2}$ und C_{MoO_3} als Funktion der Säurekonzentration.

C_{MoO_3}	$C_{H_2O_2}$	C_{HNO_3}	Schichthöhe der katalytischen Lösung in Millimeter	Verhältnis der C_{HNO_3}	Verhältnis (umgekehrt) der Farbintensität
0·00386	1·520	0	5	—	—
0·00386	1·520	0·00074	5·3	(1)	(1)
0·00386	1·520	0·00180	5·4	2·4	1·02
0·00386	1·520	0·00325	7·6	4·4	1·4
0·00386	1·520	0·00541	21·0	7·3	4·0

Besonders eigenartige Beziehungen beobachten wir nun in schwach alkalischen Lösungen (Tabelle 4) in vollem Einklang mit den kinetischen Eigentümlichkeiten, die wir oben gesehen haben (S. 14).

Tabelle 4.

Die Farbintensität der katalytischen Lösung bei konstanter $C_{H_2O_2}$ und C_{MoO_3} als Funktion der Alkalikonzentration.

C_{MoO_3}	$C_{H_2O_2}$	C_{NaOH}	Schichthöhe der katalytischen Lösung in Millimeter	Verhältnis der C_{NaOH}	Verhältnis der Farbintensität
0·011	2·650	0	19	—	—
0·011	2·650	0·00125	17	(1)	(1)
0·011	2·650	0·00625	15	5	1·13
0·011	2·650	0·0125	15	10	1·13
0·011	2·650	0·0250	15	20	1·13
0·011	2·650	0·0375	15	30	1·13

Beim Zusatz ganz kleiner Alkalimengen zu den neutralen Molybdatlösungen vergrössert sich die Farbintensität etwas, aber nicht bedeutend. Bei weiterer Erhöhung der Alkalikonzentration bleibt die Farbintensität ziemlich konstant, wenn auch die Alkalikonzentration auf das dreissigfache gestiegen ist. Ganz analoge Beziehungen hatten wir auch in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Endlich bei starker Erhöhung der Alkalikonzentration, wo die Katalyse zuerst ein anormales Fallen der Reaktionsgeschwindigkeit zeigte und dann weiter beinahe vollständig zum Stillstand kam, verschwindet allmählich auch die Färbung der Lösung, so dass eine starke (ungefähr 1·0 norm.) alkalische Lösung des Katalysators sowohl katalytisch inaktiv wie auch farblos bleibt.

Betrachtung der erhaltenen Resultate und der wahrscheinliche Mechanismus der Katalyse.

Ohne hier auf die zahlenmässige Interpretation unserer Resultate einzugehen, wollen wir doch versuchen, dieselben zwecks Klärung ihres gegenseitigen Zusammenhanges untereinander zusammenzustellen, und zwar vom Standpunkte der von Spitalsky[1]) entwickelten Theorie der homogenen Katalyse. Der kinetische Verlauf der Molybdänkatalyse, d. h. die Form der Geschwindigkeitskurven mit ausgeprägtem Maximum ohne Minimum, spricht ganz bestimmt dafür, dass sich bei der Molybdänkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds nicht weniger als zwei Zwischenprodukte gleichzeitig bilden.

Eine recht plausible Bestätigung dafür haben wir nun in dem Zusammenhang zwischen den Angaben der kolorimetrischen Untersuchungen und der Kinetik der Katalyse. In der Tat ist die rote Färbung der Lösung zweifellos mit dem Verlaufe der Katalyse in engster Verbindung. Wir sehen ja, dass beim Übergang von neutralen zu schwach alkalischen Lösungen, wo sich die Geschwindigkeit der Katalyse vergrössert, auch die braunrote Färbung sich verstärkt.

Auf Grund dessen dürfte man wohl vermuten, dass eben dieses rote Zwischenprodukt die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bewirkt und sofern die Geschwindigkeit der Katalyse nach der von Spitalsky entwickelten Zwischenprodukttheorie[1]) proportional der Konzentration des massgebenden Zwischenprodukts sein muss, auch in jedem Moment die Farbintensität ganz parallel der Geschwindigkeitskurve sich allmählich ändern wird. Dies ist aber gar nicht der Fall.

Während die Geschwindigkeit der Katalyse in neutralen Molybdatlösungen mit der Abnahme der H_2O_2-Konzentration nicht nur nicht fällt, sondern sogar ein bestimmtes Steigen mit einem Geschwindigkeitsmaximum am Ende der Reaktion zeigt (Diagramm 1), nimmt die Farbintensität der Lösung und folglich auch die Konzentration des gefärbten Zwischenprodukts nur etwas langsamer als proportional der H_2O_2-Konzentration ab. Daraus folgt, dass die Katalyse in neutralen Molybdatlösungen ausser durch die Wirkung dieses rotgefärbten Zwischenprodukts auch noch durch einen oder mehrere andere kinetisch geleitet wird, und dadurch erklärt sich auch die komplizierte Geschwindigkeitskurve mit dem Geschwindigkeitsmaximum.

Ein vollständiges Fehlen der Katalyse in stark sauren Lösungen,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 257 (1926).

wo sich die Lösung gelb färbt und ebenso vollständige Unwirksamkeit des Molybdats in stark alkalischen Lösungen, wo die Lösung ungefärbt bleibt, zeigt, dass ausser den oben genannten mehr oder weniger aktiven Zwischenprodukten, je nach dem Säure- bzw. Alkaligrad der Lösung, sich auch noch passive Zwischenprodukte wahrscheinlich bilden.

Es bilden sich also vorwiegend die einen oder die anderen Zwischenprodukte und verwandeln sich ineinander je nach dem Säuregrad der Lösung. In neutralen Lösungen scheinen die Zwischenprodukte sich fast alle gleichzeitig zu bilden, wodurch auch die komplizierte Kinetik entsteht.

Die spezifische Form der Geschwindigkeitskurven, sowohl in schwach sauren wie in schwach alkalischen Lösungen, verdient besondere Aufmerksamkeit. In diesen beiden *H*-Ionengebieten verlaufen nämlich die Reaktionskurven der Abszissenachse einfach parallel, d. h. die Geschwindigkeit der Katalyse ist konstant und unabhängig von der Konzentration des Substrats.

Ein solcher kinetischer Verlauf entspricht nach der Theorie von Spitalsky im einfachsten Falle der Bildung eines einzigen Zwischenprodukts mit grosser Affinitätskonstante. Daraus können wir annehmen, dass sowohl in schwach sauren wie in schwach alkalischen Lösungen sich je eines von den zwei Zwischenprodukten bildet, die in neutralen Lösungen die Katalyse gemeinschaftlich leiten. Es stellen also bei der Molybdänkatalyse die neutralen bzw. schwach alkalischen Lösungen das enge Gebiet dar, wo die Katalyse eben am verwickeltsten und dabei am intensivsten verläuft und das *H*-Ionenoptimum zeigt.

Die weitere Vergrösserung der Alkalikonzentration ruft keine Steigerung der Geschwindigkeit der Katalyse und ebenso keine bedeutende Änderung in der Reaktionsordnung, d. h. in der Form der Geschwindigkeitskurven, hervor. Es erstarrt hier die Veränderlichkeit und die gegenseitige Verwandelbarkeit der Zwischenprodukte und der gesamte vorhandene Katalysator befindet sich in der Reaktionslösung als dieses braunrote Zwischenprodukt, dessen Zersetzungsgeschwindigkeit eben die Geschwindigkeitskurve nullter Ordnung (konstante Geschwindigkeit) ergibt.

In vollem Einklange damit stehen auch unsere eben erwähnten Beobachtungen über die Farbintensität der Lösung, dass nämlich die Färbung der schwach alkalischen Lösungen bei weiterem Steigen der Alkalikonzentration sich nicht mehr ändert.

Es hängt also bei genügender und nicht zu hoher Alkalikonzentration die Färbung der Reaktionslösung und folglich die Konzentration

des roten Zwischenprodukts in breiten Grenzen von der Konzentration der *OH*-Ionen nicht ab, die Tatsache, welche aus der Theorie von Spitalsky, sehr grosse Affinitätskonstante des Zwischenprodukts angenommen, ohne weiteres hervorgeht.

Es führte übrigens diese oben erwähnte Tatsache den einen von uns zu der Idee, eine neue quantitative kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Molybdän auszuarbeiten[1]), welche einen sehr seltenen Fall der quantitativen analytischen Bestimmung eines Stoffes in Form vom Zwischenprodukt einer katalytischen Reaktion repräsentiert.

Beim Übergang zu stark alkalischen Lösungen kann sich dieses rote Zwischenprodukt nicht mehr in bedeutenden Konzentrationen bilden und muss seinen Platz einem anderen anscheinend farblosen und katalytisch passiven Produkt abgeben, denn es bleibt, wie wir gesehen haben, in stark alkalischen Lösungen die Lösung farblos und der Katalysator vollständig inaktiv.

Solche Abhängigkeit sowohl der Färbung wie der Reaktionsordnung von *H*- bzw. *OH'*-Ionenkonzentration sagt nach der Theorie von Spitalsky nichts anderes aus, als dass die Bildung der Zwischenprodukte bei dieser Katalyse mit Verbrauch von *H*- bzw. *OH*-Ionen verbunden ist, welcher durch die Affinitätskonstanten der Zwischenprodukte seinerseits reguliert wird.

Dies alles bezieht sich auf den stabilen normalen Zustand des Natriummolybdats als Katalysator bei den von uns beschriebenen Bedingungen, wo seine normale katalytische Wirkung nicht durch die Erscheinung verwickelt wird, welche uns im Anfang so lange unsere Arbeit erschwert hatte.

Der unstabile Zustand des Katalysators scheint nun eben dadurch bedingt zu sein, dass ein bestimmtes Zwischenprodukt, welches sich offenbar in neutralen Molybdatlösungen gleichzeitig mit anderen bildet, sich in dem Sinne von allen anderen unterscheidet, dass es für seine Bildung eine bestimmte Zeit erfordert, und ebenso einmal gebildet, nur äusserst langsam sich in andere Produkte umkehrbar verwandelt und mit Sauerstoffentwicklung nicht umkehrbar zersetzt, während Bildung und umkehrbare Umwandlungen bei den anderen praktisch momentan erfolgen.

Wir haben gesehen, dass beinahe verschwindend kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, die am Ende der katalytischen Reaktion in neutralen Lösungen sozusagen stecken bleiben, vollständig dazu ge-

---

[1]) A. Funck, Zeitschr. f. analyt. Chemie **68**, 283 (1926).

nügen, dass sich der Katalysator bei wiederholter Wirkung normal mit normalem umkehrbaren Reaktionsverlauf verhält. Daraus folgt nun, dass erstens das Vorhandensein dieses Zwischenprodukts die notwendige Vorbedingung für das normale stabil-katalytische Funktionieren des Natriummolybdats ist, und andererseits, dass dieses Zwischenprodukt in geringen Konzentrationen in dynamischem Gleichgewicht mit anderen Zwischenprodukten sich befindet. So stark kann der Einfluss auch geringster Mengen eines einzelnen gegebenenfalls passiven Zwischenproduks auf den kinetischen Verlauf der Katalyse sein.

Im vorliegenden Falle wird ein so starker, die echte Katalyse störender Einfluss des sich nur langsam bildenden passiven Zwischenprodukts offenbar dadurch bedingt, dass seine Bildung mit starkem Verbrauch von OH'-Ionen verbunden ist. Deswegen verläuft die Katalyse nach seiner vollendeten Bildung mit normalen Geschwindigkeitskurven normal langsam. Hat sich aber dieses passive Zwischenprodukt noch nicht gebildet und hat es die OH'-Ionen noch nicht verbraucht oder hat es sich vom vorigen Mal vollständig zersetzt und die OH-Ionen wieder frei gelassen, dann verläuft die Katalyse durch die aktiven Zwischenprodukte mit anormal grosser Geschwindigkeit, welche aber unstabil ist und schnell abfällt in dem Masse, wie mit der Bildung dieses Zwischenprodukts die OH-Ionen und auch ein Teil des Katalysators allmählich gebunden werden.

Zusammenfassung.

1. Das Natriummolybdat verhält sich als Katalysator der Wasserstoffsuperoxydzersetzung sehr verschieden, je nachdem, ob es sich in stabil- oder unstabil-katalytischem Zustand befindet.

2. Den stabil-katalytischen Zustand gewinnt das Natriummolybdat durch vorherige Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds und verliert ihn wieder nach bestimmter Zeit, was durch langsame Bildung und sehr langsame Zersetzung eines beständigeren OH-Ionen verbrauchenden Zwischenprodukts bedingt ist.

3. In stabil-katalytischem Zustand ergibt das Natriummolybdat ganz gesetzmässige, wenn auch ziemlich komplizierte Kinetik, die allen Anforderungen einer echten Katalyse, wie Unabhängigkeit der Reaktionsordnung von der Anfangskonzentration des Substrats, sowie Identität der Reaktionsordnung bei mehrfach wiederholter Wirkung des Katalysators Genüge leistet.

4. Die dem stabil-katalytischen Zustand entsprechende Kinetik der echten Katalyse zeichnet sich durch folgende Beziehungen aus:

a) In neutralen Lösungen langsames Steigen der Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds und Bildung eines Geschwindigkeitsmaximums.

b) Eine andere spezifische Reaktionsordnung in schwach sauren Lösungen, und zwar konstante, von der H_2O_2-Konzentration unabhängige Reaktionsgeschwindigkeit, also ohne Geschwindigkeitsmaximum, welche mit der Säurekonzentration allmählich abnimmt.

c) Katalytische Unwirksamkeit in stark sauren Lösungen.

d) Starke Beschleunigung der Katalyse durch kleine Alkalikonzentrationen und wieder die spezifische von neutralen Lösungen verschiedene Reaktionsordnung, die derjenigen in schwach sauren Lösungen ganz analog ist, d. h. konstante von der Substratkonzentration unabhängige (in diesem Falle aber viel höhere) Geschwindigkeit der Katalyse.

e) Keine weitere Beschleunigung der Katalyse durch grössere Alkalikonzentration und dann sogar Hemmung bis zu vollständiger katalytischer Unwirksamkeit des Molybdats in stark alkalischen Lösungen.

f) Also ein stark ausgeprägtes Optimum der Wirkung von H'- bzw. OH'-Ionen wie bei Fermentreaktionen, mit gleichzeitiger Änderung der Reaktionsordnung.

5. Die kolorimetrische Verfolgung der Katalyse mit Natriummolybdat bei vollständiger Farblösigkeit der Einzellösungen von Katalysator und Substrat hat ergeben:

a) Parallelismus, aber nicht Proportionalität zwischen der Farbintensität der Lösung und der Konzentration des Substrats (H_2O_2).

b) Proportionalität zwischen der Farbintensität der Reaktionslösung und der Konzentration des Katalysators.

c) Parallelismus, aber keine umgekehrte Proportionalität, mit der Säurekonzentration in schwach sauren Lösungen und Änderung der Farbe beim Übergang zu stark sauren katalytisch unwirksamen Lösungen.

d) Unabhängigkeit der Farbintensität von der Alkalikonzentration in schwach alkalischen Lösungen.

e) Starke Verminderung der Farbintensität bis vollständige Farblosigkeit in katalytisch unwirksamen stark alkalischen Lösungen.

6. Die beobachteten, recht komplizierten Gesetzmässigkeiten bei der Molybdänkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds lassen sich mit der von Spitalsky entwickelten Theorie der homogenen Katalyse in Einklang bringen, und zwar durch die Annahme gleichzeitiger Bildung mehrerer katalytisch wirksamen Zwischenprodukte mit verschiedenen Affinitätskonstanten und verschiedenem Labilitätsgrad.

Leitfähigkeits- und Geschwindigkeitsmessungen in *n*-Propylalkohol.

Von

Heinrich Goldschmidt und **Leif Thomas.**

(Eingegangen am 4. 1. 27.)

Im Anschluss an die Untersuchungen über Methyl-, Äthyl- und zwei Butylalkohole haben wir auch den *n*-Propylalkohol in den Bereich unserer Arbeiten gezogen. Wir haben einerseits die Leitfähigkeit der drei starken Halogenwasserstoffsäuren in Propylalkohol untersucht, andererseits wurde die Veresterungsgeschwindigkeit verschiedener Säuren unter dem katalytischen Einfluss der Halogenwasserstoffsäuren bestimmt, wobei wieder Rücksicht auf die Natur und Konzentration des Katalysators, sowie auf eventuellen Wassergehalt und Salzzusätze des Alkohols genommen wurde.

Der von uns benutzte Propylalkohol war von Kahlbaum bezogen. Er zeigte den konstanten Siedepunkt 97°. Zur Entfernung von kleinen Mengen Wasser wurde er nach Waldens vortrefflicher Methode mit Aluminiumamalgam behandelt. Spuren von basischen Bestandteilen wurden durch Destillation über Sulfanilsäure oder Weinsäure entfernt.

Die Reinheit des Alkohols, sowohl von neu verwendeten, wie auch von regenerierten wurde durch Bestimmung der Veresterungeschwindigkeit von Phenylessigsäure mit 0·1 norm. HCl als Katalysator geprüft.

A. Leitfähigkeitsmessungen.

Die Messungen wurden in gleicher Weise vorgenommen, wie in den Arbeiten über die Butylalkohole beschrieben ist. Als Leitfähigkeitsgefäss diente ein mit eingeschliffenen Stöpsel versehenes Fläschchen mit zwei vertikalen, schwach platinierten Platinelektroden. Die Versuche wurden mit je 20 cm³ Lösung ausgeführt. Versuchstemperatur 25°. Die Eigenleitfähigkeit des Alkohols war äusserst klein und kaum zu bestimmen.

Das λ_∞ (berechnet nach der $\sqrt[3]{\ }$-Formel) liegt zwischen 46 und 47, also viel niedriger als für Äthylalkohol (89). Wasserzusatz bewirkt hier, wie bei allen früher untersuchten Alkoholen, im Anfang einen

Tabelle 1. Molare Leitfähigkeit von HCl in reinem und wasserhaltigem n-Propylalkohol.

Wasser-gehalt	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160—640	λ_∞ 320—1280	λ_∞ 640—2560	Mittel
0	13·96	15·80	18·00	21·14	24·63	28·59	32·05	35·18	37·41	(44·68)	46·40	46·54	46·6
0	13·96	15·77	18·23	21·16	24·64	28·47	32·11	35·33	37·42	(44·83)	47·01	46·46	
0·1	9·70	10·74	12·33	14·11	16·27	18·44	20·50	22·44	23·76	(27·70)	29·25	29·31	28·9
0·1	9·70	10·76	12·56	14·19	16·34	18·51	20·52	22·26	23·50	(27·64)	28·64	28·57	
0·2	8·66	9·88	11·43	13·34	15·36	17·31	19·19	20·57	21·77	(25·71)	26·12	26·16	26·2
0·2	8·64	9·81	11·40	13·26	15·29	17·29	19·02	20·59	—	(25·37)	26·21	—	
0·5	8·23	9·67	11·32	13·21	15·23	17·12	18·84	20·26	21·38	(24·99)	25·62	26·04	25·7
0·5	8·21	9·69	11·40	13·38	15·42	17·34	18·94	20·38	21·36	(24·93)	25·56	25·48	
1·0	9·08	10·74	12·54	14·28	16·21	18·04	19·55	20·90	21·81	25·24	25·77	25·66	25·5
1·0	9·11	10·76	12·52	14·33	16·24	18·06	19·56	20·93	21·63	25·21	25·82	25·15	
2·0	11·45	13·25	15·17	17·24	19·22	21·23	22·75	24·14	25·00	28·76	29·10	28·86	29·0
2·0	11·45	13·26	15·10	17·17	19·12	21·10	22·65	24·23	25·01	28·66	29·56	29·03	

starken Rückgang der Leitfähigkeit, wie die Werte für λ_{10} bei den Wassergehalten 0 und 0·1 zeigen (13·96 gegen 9·7). Weiterer Wasserzusatz (n) wirkt weniger stark, bei $n = 0·5$ scheint das Minimum erreicht zu sein, bei $n = 1·0$ ist eine Steigung von λ_{10} wahrnehmbar, bei $n = 2·0$ ist sie noch stärker. Die λ_∞-Werte zeigen anfangs auch starke Abnahme (28·9 gegen 46·6 bei Zusatz von 0·1 norm. Wasser), nachher langsameres Sinken, zwischen $n = 0·5$ und 1·0 ist kein merklicher Unterschied bei wachsendem n. In Hinsicht des Wassereinflusses auf die Leitfähigkeit der HCl-Lösungen verhielt sich n-Propylalkohol ungefähr wie n-Butylalkohol, indem das Minimum hier wie dort bei etwa 0·5 norm. Wassergehalt liegt.

Tabelle 2. Molare Leitfähigkeit von HBr und HJ in wasserfreiem n-Propylalkohol.

$v =$	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160—640	λ_∞ 320—1280	λ_∞ 640—2560	Mittel
HBr	18·90	21·52	24·22	27·07	30·25	33·48	36·38	38·62	40·38	46·82	47·32	47·29	47·2
HBr	18·83	21·41	24·10	27·03	30·25	33·54	36·46	38·56	40·62	47·03	47·11	47·70	
HJ	21·91	24·70	27·46	35·54	—	—	—	—	—	—	—	—	

HBr und HJ wurden durch Synthese aus den Elementen bereitet, wie in der Abhandlung über n-Butylalkohol [1]) angegeben. Die Versuche mit HJ mussten abgebrochen werden, weil sich die Lösung bei weiterer Verdünnung gelb färbte. Man sieht, dass die HBr-Lösung von Anfang

[1]) H. Goldschmidt und E. Mathiesen, Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 151 (1926).

an eine grössere Leitfähigkeit besitzt als die entsprechende *HCl*-Lösung. Die Differenzen werden mit wachsender Verdünnung kleiner, ohne bis $v = 2560$ zu verschwinden. Hingegen liegen die λ_∞-Werte (immer nach der $\sqrt[3]{V}$-Formel berechnet) nahe beieinander (46·6 für *HCl*, 47.2 für *HBr*). Aus den früheren Untersuchungen ergab es sich für Methylalkohol, dass *HBr* ein etwas grösseres λ_∞ aufwies als *HCl*, während in Äthylalkohol beide Säuren den gleichen Wert zeigten. Für endliche Werte von v zeigten in allen Alkoholen die Bromverbindungen grössere Leitfähigkeiten als die entsprechenden Chlorverbindungen, und dies ist auch bei *n*-Propylalkohol der Fall. Die Leitfähigkeiten von *HJ* in den vier untersuchten Verdünnungen sind grösser als die entsprechenden von *HBr*, ein Ergebnis, das wieder mit den bei allen anderen Alkoholen gefundenen Resultaten übereinstimmt.

Wir haben auch, um das Verhalten eines Salzes in Propylalkohollösung zu prüfen, die Leitfähigkeit von salzsaurem Piperidin untersucht. Diese ist auffallend klein, was mit dem Verhalten desselben Salzes in Isobutylalkohol übereinstimmt[1]).

Tabelle 3. Molare Leitfähigkeit von $C_5H_{11}N$, *HCl* in wasserfreiem *n*-Propylalkohol.

$v =$	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560
	3·91 3·91	4·64 4·64	5·70 5·69	7·13 7·17	8·95 8·99	11·19 11·20	13·46 13·32	15·83 16·14	18·34 18·58

Die letzten Werte ($v = 1280$ und 2560) sind, da sehr grosse Widerstände angewandt werden mussten, unsicher. Zu einer Berechnung von λ_∞ reichten die erzielten Verdünnungen nicht aus.

B. Die Esterbildung in *n*-Propylalkohol.

Über die Esterbildung in Propylalkohol mit Chlorwasserstoff als Katalysator sind schon vor einiger Zeit auf Veranlassung von H. Goldschmidt Versuche von Frl. cand. real. Aagot Pedersen angestellt worden. Wir haben dieselben wiederholt und erweitert. Zunächst seien die Versuche über Esterifizierung einiger organischer Säuren mit 0·1 norm. *HCl* als Katalysator in wasserfreiem und wasserhaltigem Propylalkohol mitgeteilt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 24 (1926).

a) Veresterung von Säuren mit 0·1 norm. HCl in absolutem und wasserhaltigem n-Propylalkohol.

Die Konzentration der zu veresternden Säure ist a, die des Katalysators c, die des Wassers n. Die unter k_1 angeführten Zahlen sind die nach der einfachen Gleichung für die monomolekulare Reaktion berechneten „Konstanten". Unter Kc sind die Konstanten angeführt, die nach der früher von dem Einen von uns entwickelten Gleichung

$$Kc = \frac{1}{t}\left[(a + n + r)\ln\frac{a}{a-x} - x\right] \qquad (1)$$

berechnet sind. Für r wurde (empirisch gefunden für $c = 0·1$) 0·11 gesetzt. Wie sich aus dem folgenden ergibt, hält sich Kc durchaus nicht bei allen Säuren konstant bei grösserer Variation von n. Unter K_1 ist die aus Kc für $n = 0$ berechnete, auf die Zeit 0 extrapolierte, monomolekulare Konstante (Zehnerlogarithmen, $c = 0·1$) zu verstehen. Die Berechnung derselben erfolgt nach der Formel

$$K_1 = \frac{Kc}{2·3026 \cdot (r + n)}. \qquad (2)$$

Alle Zahlen beziehen sich auf 25°.

1. Phenylessigsäure.

Tabelle 4. $a = 0·1$. $c = 0·1$. $n = 0$. $r = 0·11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·15	7·91	0·679	0·192	7·91	0·679	0·192
0·4	5·73	0·605	0·186	5·64	0·622	0·192
0·7	3·93	0·579	0·194	3·93	0·579	0·194
1·1	2·54	0·544	0·194	2·54	0·544	0·194

Kc (Mittel)[1] = 0·193. $K_1 = 0·762$

Tabelle 5. $a = 0·1$. $c = 0·1$. $n = 0·1$. $r = 0·11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·2	8·37	0·386	0·194	8·39	0·381	0·191
0·6	6·04	0·365	0·195	6·05	0·364	0·194
1·2	3·91	0·340	0·192	3·92	0·339	0·191
2·0	2·30	0·319	0·189	2·33	0·316	0·187

Kc (Mittel) = 0·193. $K_1 = 0·399$

[1]) Eine ganze Anzahl weiterer Versuchsreihen mit Phenylessigsäure gab dasselbe Resultat.

Tabelle 6. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 0{\cdot}2$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·3	8·42	0·249	0·182	8·42	0·249	0·182
0·8	6·45	0·238	0·180	6·44	0·238	0·181
1·5	4·51	0·231	0·181	4·49	0·232	0·182
2·5	2·84	0·218	0·178	2·82	0·220	0·179

Kc (Mittel) = 0·181. K_1 = 0·253

Tabelle 7. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 0{\cdot}5$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·6	8·51	0·117	0·166	8·50	0·118	0·167
1·4	6·90	0·115	0·166	6·92	0·114	0·165
2·4	5·34	0·113	0·166	5·35	0·113	0·166
4·0	3·60	0·111	0·165	3·60	0·111	0·165

Kc (Mittel) = 0·166. K_1 = 0·118

Tabelle 8. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 1{\cdot}0$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
1·0	8·65	0·0629	0·162	8·66	0·0625	0·161
2.5	7·00	0·0620	0·161	7·00	0·0620	0·161
4·5	5·28	0·0616	0·161	5·30	0·0612	0·160
7·0	3·79	0·0602	0·159	3·81	0·0599	0·158

Kc (Mittel) = 0·160. K_1 = 0·0626

Tabelle 9. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 2{\cdot}0$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
2·0	8·61	0·0325	0·158	8·60	0·0328	0·159
4·5	7·16	0·0322	0·155	7·18	0·0319	0·157
7·0	6·01	0·0316	0·155	5·99	0·0318	0·156
11·0	4·57	0·0309	(0·152)	4·57	0·0309	(0·152)

Kc (Mittel) = 0·157. K_1 = 0·0323

2. Essigsäure.

Tabelle 10. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 0$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·075	7·76	1·468	0·412	7·76	1·468	0·412
0·2	5·33	1·366	0·427	5·34	1·362	0·426
0·35	3·55	1·285	0·437	3·53	1·292	0·440
0·55	2·20	1·195	0·436	2·19	1·199	0·438

Kc (Mittel) = 0·428. K_1 = 1·69

Tabelle 11. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$.. $n = 0{\cdot}1$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·15	7·60	0·795	0·409	7·58	0·802	0·413
0·30	5·85	0·776	0·416	5·85	0·776	0·416
0·50	4·27	0·739	0·413	4·30	0·733	0·409
0·80	2·75	0·701	0·409	2·72	0·707	0·414

Kc (Mittel) = 0·412. $K_1 = 0{\cdot}850$

Tabelle 12. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 0{\cdot}5$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	t	$a-x$	k_1	Kc
0·25	8·65	0·252	0·368	0·25	8·65	0·252	0·368
0·70	6·68	0·250	0·362	0·75	6·50	0·249	0·360
1·4	4·60	0·241	0·355	1·4	4·60	0·241	0·355
2·1	3·21	0·235	0·353	2·1	3·20	0·236	0·353

Kc (Mittel) = 0·359. $K_1 = 0{\cdot}256$

Tabelle 13. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 1{\cdot}0$ $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·5	8·55	0·136	0·350	8·55	0·136	0·350
1·5	6·38	0·130	0·338	6·35	0·132	0·342
2·5	4·77	0·129	0·337	4·80	0·128	0·332
5·3	2·35	0·119	0·317	2·38	0·118	0·313

Kc (Anfangswert) = 0·350. $K_1 = 0{\cdot}137$

3. *n*-Buttersäure.

Tabelle 14. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 0$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·15	8·40	0·505	0·137	8·42	0·498	0·136
0·4	6·57	0·461	0·136	6·52	0·464	0·138
0·7	5·01	0·429	0·139	5·01	0·429	0·139
1·1	3·58	0·406	0·138	3·58	0·406	0·138

Kc (Mittel) = 0·138. $K_1 = 0{\cdot}545$

Tabelle 15. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 0{\cdot}1$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·2	8·82	0·273	0·136	8·80	0·278	0·138
0·6	6·90	0·269	0·140	6·95	0·263	0·137
1·2	4·97	0·253	0·139	4·98	0·252	0·138
2·5	2·60	0·234	0·137	2·63	0·232	0·136

Kc (Mittel) = 0·138. $K_1 = 0{\cdot}285$

Tabelle 16. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 0{\cdot}5$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·6	8·75	0·0966	0·137	8·75	0·0966	0·137
1·4	7·38	0·0942	0·135	7·37	0·0947	0·136
2·5	5·90	0·0917	0·133	5·86	0·0928	0·135
4·5	3·95	0·0895	0·133	4·00	0·0884	0·131

Kc (Anfangswert) = 0·137. $K_1 = 0{\cdot}0975$

Tabelle 17. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 1{\cdot}0$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
1·5	8·32	0·0533	0·137	8·32	0·0533	0·137
3·5	6·56	0·0523	0·136	6·60	0·0515	0·134
7·0	4·42	0·0507	0·134	4·40	0·0509	0·134
11·0	2·95	0·0483	0·128	2·95	0·0482	0·128

Kc (Anfangswert) = 0·137. $K_1 = 0{\cdot}0536$

4. Isovaleriansäure.

Tabelle 18. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 0$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·6	8·64	0·1060	0·0285	8·68	0·1030	0·0271
2·0	6·45	0·0952	0·0283	6·47	0·0946	0·0283
3·5	5·00	0·0860	0·0273	5·01	0·0857	0·0273
6·0	3·35	0·0791	0·0272	3·38	0·0785	0·0271

Kc (Mittel) = 0·0276. $K_1 = 0{\cdot}109$

Tabelle 19. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 1{\cdot}0$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
4	8·82	0·0136	0·0340	8·85	0·0133	0·0338
11	7·23	0·0128	0·0332	7·20	0·0130	0·0336
24	4·95	0·0127	0·0337	4·95	0·0127	0·0334
48	2·83	0·0114	0·0303	2·90	0·0112	0·0297

Kc (Anfangswert) = 0·0339. $K_1 = 0{\cdot}0133$

Tabelle 20. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 2{\cdot}0$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
12	8·16	0·00736	0·0360	8·19	0·00723	0·0354
25	6·60	0·00722	0·0354	6·60	0·00722	0·0354
50	4·54	0·00686	0·0338	4·52	0·00690	0·0340
75	3·30	0·00670	0·0318	3·28	0·00645	0·0319

Kc (Anfangswerte) = 0·0357. $K_1 = 0{\cdot}00735$

Der Vergleich der K_1-Werte für $n = 0$ zeigt, dass die Reihenfolge derselben für die vier untersuchten Säuren dieselbe ist, wie in den früher untersuchten Alkoholen (Methyl, Äthyl, Isobutyl). Essigsäure zeigt die grösste, Isovaleriansäure die kleinste Veresterungsgeschwindigkeit. Das gegenseitige Verhältnis der K_1-Werte ist indessen in den verschiedenen Alkoholen verschieden. Allgemein fallen die Veresterungsgeschwindigkeiten mit dem wachsenden Molekulargewicht der Alkohole.

Was der Einfluss von Wasserzusätzen auf die Geschwindigkeit anbelangt, so kommt man bei den Versuchen in wasserfreiem Alkohol bei allen Säuren gut aus mit $r = 0{\cdot}11$. Mit Hilfe dieser Konstante lässt sich der Einfluss des während der Reaktion entstandenen Wassers gut in Rechnung bringen, wie die Übereinstimmung der Kc-Werte zeigt. Auch bei dem Zusatz von 0·1 norm. Wasser ist die Übereinstimmung noch gut, wie aus den Tabellen 5, 11 und 15 hervorgeht. Der Wasserzusatz $n = 0{\cdot}2$ macht sich bei Phenylessigsäure und Essigsäure stärker fühlbar, als nach der Gleichung zu erwarten war, Kc fällt kleiner aus, als in wasserfreiem Alkohol, und bei $n = 0{\cdot}5$, $1{\cdot}0$ und $2{\cdot}0$ geht Kc noch mehr herunter. Dies ist so zu deuten, dass bei der Veresterung dieser beiden Säuren der Wassereinfluss eine grössere Verlangsamung der Geschwindigkeit bewirkt, als die Theorie voraussehen lässt. Dass bei den grösseren Wasserzusätzen die Kc-Werte einen Gang nach abwärts zeigen, kommt offenbar daher, dass infolge des grösseren Wassergehaltes die Reaktion nicht mehr als vollständig verlaufend angesehen werden kann. Bei n-Buttersäure sind die mit Hilfe von $r = 0{\cdot}11$ berechneten Kc-Werte noch bei $n = 1$ gleich den bei $n = 0$ erhaltenen. Isovaleriansäure zeigt ein entgegengesetztes Verhalten wie Phenylessigsäure und Essigsäure, die Kc-Werte steigen mit wachsendem Wassergehalt. Wie schon in der Abhandlung über die Isobutylalkoholversuche erwähnt ist, gilt die Gleichheit der verlangsamenden Wirkung der Wasserzufuhr nur bei kleineren n-Werten. Wird der Wasserzusatz grösser, so zeigen sich Abweichungen. In der folgenden Zusammenstellung ist das Verhältnis der K_1-Werte für $n = 0$ und $n = 1$ für die vier untersuchten Säuren ersichtlich:

$$\begin{array}{ccccc} & C_6H_5 . CH_2COOH & C_2H_4O_2 & n\,C_4H_8O_2 & i\text{-}C_5H_{10}O_2 \\ \frac{K_0}{K_{1\cdot0}} = & \frac{0{\cdot}762}{0{\cdot}0626} = 12{\cdot}2, & \frac{1{\cdot}69}{0{\cdot}137} = 12{\cdot}3, & \frac{0{\cdot}541}{0{\cdot}0536} = 10{\cdot}1, & \frac{0{\cdot}109}{0{\cdot}0133} = 8{\cdot}2. \end{array}$$

Etwas ähnliches zeigt sich auch bei den anderen Alkoholen. Besonders charakteristisch ist für die Alkohole, vom Äthylalkohol aufwärts, das Verhalten der Isovaleriansäure, bei der Wasserzusätze stets die schwächste Wirkung auf die Geschwindigkeit ausüben.

b) Einfluss von Salzzusätzen auf die Veresterungsgeschwindigkeit.

Es war von Interesse zu sehen, ob und wie Zusatz von Chloriden die Veresterung von Säuren mit *HCl* als Katalysator beeinflusst. Als Beispiel wurde die Veresterung von Phenylessigsäure mit 0·1 norm. *HCl* gewählt. Als Salzzusätze (*s*) wurde 0·1 norm. Anilinchlorhydrat und 0·1 Piperidinchlorhydrat angewandt. Ausser in wasserfreiem Propylalkohol wurden auch Versuche mit 0·5 und 1·0 norm. Wassergehalt vorgenommen.

1. Zusatz von 0·1 norm. $C_6H_5NH_2$, HCl.

Tabelle 21. $a = 0·1$. $c = 0·1$. $n = 0$. $s = 0·1$. $r = 0·11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	t	$a-x$	k_1	Kc
0·15	8·10	0·610	0·168	0·15	8·09	0·614	0·169
0·4	5·99	0·556	0·169	0·4	6·02	0·551	0·167
0·7	4·27	0·528	0·175	0·75	4·07	0·521	0·173
1·1	2·89	0·481	0·173	1·1	2·85	0·486	0·175

Kc (Mittel) = 0·171. K_1 = 0·675

Tabelle 22. $a = 0·1$. $c = 0·1$. $n = 0·5$. $s = 0·1$. $r = 0·11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·6	8·44	0·123	0·175	8·46	0·121	0·172
1·4	6·80	0·120	0·173	6·80	0·120	0·173
2·4	5·25	0·116	0·171	5·27	0·115	0·170
4·0	3·52	0·113	0·169	3·52	0·113	0·169

Kc (Mittel) = 0·171. K_1 = 0·122

Tabelle 23. $a = 0·1$. $c = 0·1$. $n = 1·0$. $s = 0·1$. $r = 0·11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
1·0	8·54	0·0685	0·176	8·57	0·0670	0·173
2·5	6·87	0·0652	0·169	6·87	0·0652	0·169
4·5	5·25	0·0622	0·162	5·22	0·0627	0·164
8·0	3·35	0·0594	0·157	3·35	0·0594	0·157

Kc (Anfangswert) = 0·175. K_1 = 0·0685

2. Zusatz von 0·1 norm. $C_5H_{11}N$, HCl.

Tabelle 24. $a = 0·1$. $c = 0·1$. $n = 0$. $s = 0·1$. $r = 0·11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·15	8·10	0·610	0·168	8·09	0·614	0·169
0·4	5·97	0·560	0·170	5·97	0·560	0·170
0·7	4·21	0·537	0·177	4·23	0·534	0·176
1·1	2·83	0·493	0·176	2·83	0·498	0·176

Kc (Mittel) = 0·173. K_1 = 0·685

Tabelle 25. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 0{\cdot}5$. $s = 0{\cdot}1$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·6	8·52	0·116	0·165	8·52	0·116	0·165
1·4	6·95	0·113	0·163	7·00	0·111	0·159
2·4	5·47	0·109	0·160	5·48	0·109	0·159
4·0	3·78	0·106	0·157	3·78	0·106	0·157

Kc (Anfangswert) = 0·165. $K_1 = 0{\cdot}118$

Tabelle 26. $a = 0{\cdot}1$. $c = 0{\cdot}1$. $n = 1{\cdot}0$. $s = 0{\cdot}1$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
1	8·63	0·0640	0·165	8·63	0·0640	0·165
3	6·54	0·0615	0·160	6·59	0·0604	0·157
5	4·99	0·0604	0·158	4·99	0·0604	0·158
8	3·39	0·0587	0·155	3·34	0·0595	0·157

Kc (Anfangswert) = 0·165. $K_1 = 0{\cdot}0646$

Die beiden Salze, die wir anwandten, um die Wirkung gleichioniger Elektrolyten auf den Katalysator zu prüfen, waren von sehr verschiedener Natur. Das eine war das Hydrochlorid einer schwachen Base, das andere das einer starken. Dieser Unterschied tritt auch bei den Geschwindigkeitsmessungen hervor. Der Chlorwasserstoff des salzsauern Anilins wird bei der Titration mittitriert, während der des salzsauern Piperidins bei der Titration unwirksam ist. Auch sonst dürften Unterschiede zwischen den zwei Salzen anzunehmen sein, wenn man aus ihrem Verhalten in äthylalkoholischer Lösung auf das in Propylalkohollösung schliessen darf. Das Anilinsalz zeigt in Äthylalkohol eine, wenn auch schwache Alkoholyse, die freilich durch einen Überschuss an HCl so gut wie vollständig zurückgedrängt sein muss. Beim Piperidinsalz ist keine Alkoholyse zu merken. Der Leitfähigkeitskoeffizient (Dissoziationsgrad) der beiden Salze in Äthylalkohol ist verschieden, der des Anilinsalzes ist etwas grösser, als der des Piperidinsalzes. Trotzdem zeigen die beiden Salze, wie aus den oben mitgeteilten Versuchen hervorgeht, einen ähnlichen Einfluss auf die Veresterung. Die Versuche in wasserfreiem Propylalkohol (Tabelle 21 und 24) ergaben fast gleiche K_1, 0·675 und 0·683, Werte die kleiner sind als der ohne Salzzusatz erhaltene 0·762 (siehe Tabelle 4). Hier hat also der Zusatz eines mit dem Katalysator gleichionigen Elektrolyten eine, wenn auch kleine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge gehabt. Etwas ähnliches zeigen auch noch nicht veröffentliche Versuche in Äthylalkohol, bei dem Zusatz von Anilinsalz oder Lithiumchlorid eine, wenn auch

geringe Verlangsamung der Veresterung bewirkte. Bei Isobutylalkohol, wo freilich nur wenige Versuche vorliegen, scheint dies nicht der Fall zu sein[1]). Auffällig ist auch der im Vergleich mit Tabelle 4 etwas stärkere Gang nach oben, den die Salzversuche zeigen. Dies scheint darauf zu deuten, dass der Salzzusatz der Wirkung des entstehenden Wassers auf den Katalysator etwas entgegenarbeitet.

Vergleicht man die in wasserhaltigem Propylalkohol ausgeführten Versuche mit Salzzusätzen (Tabelle 22 und 23 für Anilinsalz, 25 und 26 für Piperidinsalz) mit den entsprechenden ohne Salzzusatz (Tabelle 7 und 8), so erkennt man, dass der Zusatz von Piperidinsalz einen sehr kleinen Einfluss ausübt. Wir haben für $n = 0{\cdot}5$, K_1 mit und ohne Salzzusatz gleich 0·118, für $n = 1$ 0·0646 gegen 0·0626. Für die Reihen mit Anilinzusatz sind die K_1-Werte etwas grösser als für die Reihen ohne Zusatz, 0·122 gegen 0·118, 0·0685 gegen 0·0626. Es wäre möglich, dass mit dem grösseren Wassergehalt die Spaltung des Anilinsalzes in Base und Säure merkbar wird, was das Anwachsen der Geschwindigkeit erklären könnte.

c) Der Einfluss der *HCl*-Konzentration auf die Veresterungsgeschwindigkeit.

Wie aus früher veröffentlichten Arbeiten hervorgeht, besteht bei Veresterungen in Methylalkohol nahezu Proportionalität zwischen der *HCl*-Konzentration und der Geschwindigkeitskonstante. Dies lässt sich auf sehr weitgehende Dissoziation des Chlorwasserstoffs zurückführen. In Isobutylalkohol liess sich, wie kürzlich gezeigt wurde, gleichfalls Proportionalität zwischen c und K_1 nachweisen[2]). Doch dürfte es nicht angehen, hier von vollständiger Dissoziation zu sprechen. In Äthylalkohollösungen steigt die Geschwindigkeit bei wachsendem c langsamer an, als der Proportionalität entspricht. Man muss, wenn die Geschwindigkeit der *H*-Ionenkonzentration proportional ist, eine Abnahme des Dissoziationsgrades des Katalysators mit Zunahme der Konzentration derselben annehmen. *n*-Propylalkohol verhält sich nun, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, analog dem Äthylalkohol. Die Versuche wurden mit Phenylessigsäure ausgeführt. Die Berechnung erfolgte nach Gleichung (1), doch wurde für $c = 0{\cdot}05$ $r = 0{\cdot}08$, für $c = 0{\cdot}01$ $r = 0{\cdot}055$ gesetzt. In der oben zitierten Abhandlung über Isobutylalkohol wurde auseinander gesetzt, warum r mit abnehmender

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 37 (1926).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 33 (1926).

Katalysatorkonzentration kleiner gewählt werden muss. Die Zahl 0·08, bzw. 0·055, ist durch Ausprobieren gefunden.

Tabelle 27. $a = 0·1$. $c = 0·05$. $n = 0$. $r = 0·08$.

t	$a-x$	k_1	Kc	t	$a-x$	k_1	Kc
0·3	7·89	0·344	0·0718	0·3	7·88	0·345	0·0723
0·8	5·72	0·303	0·0722	0·7	6·04	0·313	0·0731
1·4	4·07	0·285	0·0734	1·4	4·11	0·282	0·0723
2·2	2·75	0·255	0·0725	2·2	2·77	0·254	0·0723

Kc (Mittel) $= 0·0725$. $K_1 = 0·394$

Tabelle 28. $a = 0·1$. $c = 0·01$. $n = 0$. $r = 0·055$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
2	7·22	0·0707	0·0113	7·21	0·0710	0·0114
4	5·67	0·0616	0·0112	5·68	0·0614	0·0111
7	4·11	0·0552	0·0113	4·13	0·0550	0·0112
11	2·87	0·0493	0·0111	2·86	0·0494	0·0112

Kc (Mittel) $= 0·0112$. $K_1 = 0·0884$

Bildet man die Quotienten $\frac{K_1}{c}$, so erhält man unter Benutzung des K_1-Wertes in Tabelle 4 für $c = 0·1$:

$$\frac{0·768}{0·1} = 7·68, \quad \frac{0·394}{0·05} = 7·88, \quad \frac{0·0884}{0·01} = 8·84.$$

Hier liegt also eine deutliche Steigung mit abnehmender HCl-Konzentration vor, was auf unvollständige Dissoziation des Chlorwasserstoffs in der Propylalkohollösung deutet.

d) Bromwasserstoff und Jodwasserstoff als Katalysatoren in wasserfreiem n-Propylalkohol.

Zunächst wurden Versuche mit 0·1 norm. Halogenwasserstoff vorgenommen. Die zu veresternde Säure war wieder Phenylessigsäure.

Tabelle 29. $a = 0·1$. $HBr = 0·1$. $n = 0$. $r = 0·11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	t	$a-x$	k_1	Kc
0·15	7·71	0·753	0·211	0·15	7·70	0·756	0·213
0·4	5·31	0·687	0·215	0·4	5·30	0·689	0·216
0·7	3·66	0·624	0·211	0·75	3·51	0·606	0·207
1·1	2·27	0·585	0·213	1·1	2·25	0·589	0·213

Kc (Mittel) $= 0·212$. $K_1 = 0·837$

Tabelle 30. $a = 0{\cdot}1$. $HJ = 0{\cdot}1$. $n = 0$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a - x$	k_1	Kc
0·15	7·69	0·760	0·214
0·4	5·24	0·702	0·220
0·7	3·49	0·653	0·223
1·1	2·19	0·599	0·219

Kc (Mittel) = 0·219. $K_1 = 0{\cdot}865$

Werden die K_1-Werte, die sich mit 0·1 HBr und 0·1 HJ ergeben, mit dem aus Tabelle 4 hervorgehenden Wert für 0·1 HCl zusammengestellt, so findet man:

0·1 HCl	0·1 HBr	0·1 HJ
0·768	0·837	0·865

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt also mit steigendem Atomgewicht des Halogens zu, und zwar ist der Unterschied zwischen HCl und HBr viel grösser, als der zwischen HBr und HJ. In Methyl- und Äthylalkohol wirken die drei Halogenwasserstoffe gleich stark[1]; in den beiden untersuchten Butylalkoholen dagegen zeigen sich ebenfalls Unterschiede in der Wirkung der drei Säuren; auch hier ist der Unterschied zwischen HCl und HBr viel grösser als der zwischen HBr und HJ, die in ihrer katalytischen Wirkung nur wenig verschieden sind[2]. Es sei hier wieder darauf hingewiesen, dass zwischen katalytischer Wirkung und der Leitfähigkeit einer Säurelösung keine Proportionalität besteht. In allen untersuchten Alkoholen leiten HCl-Lösungen von endlicher Konzentration schlechter, als die entsprechenden HBr-Lösungen, diese wieder minder gut als HJ-Lösungen, während doch in den beiden niedrigsten Alkoholen die katalytische Wirkung der drei Säuren gleich gross ist.

e) Der Einfluss der *HBr*-Konzentration auf die Veresterungsgeschwindigkeit.

Die Tatsache, dass HBr stärker katalytisch wirkt als HCl von derselben Konzentration, deutet darauf, dass letztere Säure weniger dissoziiert ist, als erstere. Es war von Interesse zu untersuchen, wie HBr in anderen Konzentrationen als 0·1 norm. sich verhalten würde. Der Vergleich mit den entsprechenden HCl-Versuchen konnte möglicherweise zeigen, ob sich beide Säuren in ihrer katalytischen Wir-

---

[1] H. Goldschmidt und P. Dahll, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 1 (1924).
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 153 (1926); **124**, 23 (1926).

kung einem Endwerte nähern, der der völligen Dissoziation entspräche. Die Versuche wurden wieder mit Phenylessigsäure vorgenommen.

Tabelle 31. $a = 0.1$. $HBr = 0.05$. $n = 0$. $r = 0.08$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·3	7·72	0·374	0·0793	7·74	0·371	0·0784	7·74	0·371	0·0784
0·3	5·43	0·338	0·0803	5·47	0·328	0·0791	5·45	0·329	0·0797
1·4	3·87	0·294	0·0783	3·87	0·295	0·0783	3·85	0·295	0·0788
2·2	2·55	0·270	0·0780	2·53	0·271	0·0785	2·53	0·271	0·0785

Kc (Mittel) $= 0.0788$. $K_1 = 0.428$

Tabelle 32. $a = 0.1$. $HBr = 0.01$. $n = 0$. $r = 0.055$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
1·5	7·61	0·0791	0·0123	7·64	0·0779	0·0121
4·0	5·45	0·0659	0·0121	5·46	0·0657	0·0121
7·0	3·94	0·0578	0·0120	3·94	0·0578	0·0120
10	2·95	0·0530	0·0119	2·92	0·0535	0·0120

Kc (Mittel) $= 0.0121$. $K_1 = 0.0955$

Bildet man die Quotienten $\frac{K_1}{c}$ für die Versuche mit HBr, so erhält man

$$\frac{0.837}{0.1} = 8.37 \qquad \frac{0.428}{0.05} = 8.56 \qquad \frac{0.0955}{0.01} = 9.55,$$

also wieder keine Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstante und Katalysatorkonzentration, sondern relativ stärkere Wirkung bei fortschreitender Verdünnung. Vergleicht man die $\frac{K_1}{c}$-Werte für HBr mit denen für HCl, so findet man:

$$\frac{8.37}{7.68} = 1.090 \qquad \frac{8.56}{7.88} = 1.086 \qquad \frac{9.55}{8.84} = 1.080.$$

Die Werte für HBr und HCl nähern sich also um so mehr, je grösser die Verdünnung ist, es ist demnach erlaubt anzunehmen, dass man bei weiterer Verdünnung bei beiden Katalysatoren zum selben Endwert kommen würde, der der vollständigen Dissoziation entspräche.

f) Der Wassereinfluss bei der HBr-Katalyse.

In absolutem Methyl- und Äthylalkohol ist, wie früher gefunden wurde[1]), die katalytische Wirkung von HCl und HBr bei der Säureveresterung gleich gross und die verlangsamende Wirkung von Wasser-

[1]) H. Goldschmidt und P. Dahll, loc. cit.

zusätzen hält bei beiden Katalysatoren gleichen Schritt. Es war nun von Interesse, die Wirkung von Wasserzusätzen bei der Veresterung mit HBr zu prüfen und diese mit der oben (Abschnitt a) untersuchten Wirkung bei den HCl-Versuchen zu vergleichen, denn im Gegensatz zu den niedrigeren Alkoholen zeigen ja in Propylalkohol die beiden Katalysatoren ungleiche Wirkung. Als zu veresternde Säure kam wieder Phenylessigsäure zur Anwendung.

Tabelle 33. $a = 0{\cdot}1$. $HBr = 0{\cdot}1$. $n = 0{\cdot}1$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·2	8·20	0·430	0·218	8·22	0·426	0·215
0·6	5·75	0·401	0·215	5·73	0·403	0·216
1·2	3·65	0·365	0·208	3·65	0·365	0·208
2·0	2·00	0·349	0·209	1·95	0·355	0·213

Kc (Mittel) = 0·213. K_1 = 0·441

Tabelle 34. $a = 0{\cdot}1$. $HBr = 0{\cdot}1$. $n = 0{\cdot}5$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
0·7	8·29	0·116	0·166	8·30	0·116	0·165
1·6	6·47	0·118	0·171	6·54	0·115	0·167
3·0	4·62	0·112	0·165	4·60	0·112	0·166
5·0	2·90	0·108	0·162	2·87	0·108	0·163

Kc (Mittel) = 0·166. K_1 = 0·118

Tabelle 35. $a = 0{\cdot}1$. $HBr = 0{\cdot}1$. $n = 1{\cdot}0$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
1·0	8·60	0·0655	0·168	8·59	0·0660	0·168
2·5	6·90	0·0644	0·167	6·90	0·0644	0·167
4·5	5·23	0·0626	0·164	5·23	0·0626	0·164
8·0	3·25	0·0610	0·161	3·35	0·0594	(0·159)

Kc (Mittel) = 0·166. K_1 = 0·0650

Tabelle 36. $a = 0{\cdot}1$. $HBr = 0{\cdot}1$. $n = 2{\cdot}0$. $r = 0{\cdot}11$.

t	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc	$a-x$	k_1	Kc
2·0	8·64	0·0313	0·155	8·60	0·0328	0·160	8·60	0·0327	0·160
5·0	6·97	0·0313	0·153	7·00	0·0310	0·150	6·95	0·0316	0·155
10·0	4·94	0·0306	0·156	4·95	0·0305	0·155	4·94	0·0306	0·156
24·0	2·17	0·0267	(0·137)	2·21	0·0273	(0·136)	2·20	0·0274	(0·136)

Kc (Mittel) = 0·156. K_1 = 0·0321

Wie aus Tabelle 33 ersichtlich, ist bei dem kleinen Wasserzusatz $n = 0{\cdot}1$ die im Vergleich mit *HCl* stärkere Wirkung von *HBr* deutlich vorhanden. *Kc* ist nahezu dasselbe, wie für wasserfreien Alkohol, und $K_1 = 0{\cdot}441$ steht zu dem entsprechenden Wert für *HCl*, 0·399, fast genau im selben Verhältnis wie die K_1-Werte für absoluten Alkohol. Beim Wasserzusatz $n = 0{\cdot}5$ (Tabelle 34) zeigt sich eine viel stärkere Abnahme von K_1, dieses zeigt jetzt denselben Wert, wie für *HCl* beim gleichen Wassergehalt. Auch bei $n = 1{\cdot}0$ ist der Unterschied zwischen den *HBr*- und *HCl*-Reihen nicht gross, bei $n = 2{\cdot}0$ tritt wieder Gleichheit auf. Man ist zu dem Schlusse genötigt, dass der Unterschied in den Dissoziationsverhältnissen von *HBr* und *HCl*, der in wasserfreiem oder doch wasserarmen Propylalkohol auftritt, bei grösserem Wassergehalt verschwindet.

Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeit von *HCl* in absolutem und wasserhaltigem *n*-Propylalkohol wurde gemessen. Die Leitfähigkeit wird durch Wasserzusätze anfänglich herabgesetzt, passiert bei $n = 0{\cdot}5$ ein Minimum und steigt dann wieder mit wachsendem Wassergehalt. Die nach der $\sqrt[3]{\ }$-Formel berechneten λ_∞ zeigen einen ähnlichen Verlauf.

2. *HBr* und noch mehr *HJ* zeigen eine grössere Leitfähigkeit als *HCl*.

3. Die Leitfähigkeit von Piperidinchlorhydrat erwies sich als klein im Verhältnis zu der von *HCl*.

4. Die Veresterungsgeschwindigkeit von Phenylessigsäure, Essigsäure, *n*-Buttersäure und Isovaleriansäure in absolutem *n*-Propylalkohol mit 0·1 norm. *HCl* als Katalysator wurde gemessen. Der verlangsamende Einfluss des unter der Reaktion entstehenden Wassers liess sich bei allen untersuchten Säuren mit Hilfe einer gemeinsamen empirischen Gleichgewichtskonstante $r = 0{\cdot}11$ eliminieren.

5. Die verlangsamende Einwirkung von Wasserzusätzen auf die Veresterungsgeschwindigkeit der Säuren wurde untersucht. Es zeigte sich, dass grössere Wasserzusätze etwas verschieden auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirkten.

6. Der Einfluss von Salzzusätzen (salzsaures Anilin und salzsaures Piperidin) auf die Veresterung von Phenylessigsäure wurde studiert. In wasserfreiem Propylalkohol bewirken diese eine, wenn auch nicht bedeutende, Verlangsamung. Bei grösseren Wasserzusätzen scheint dagegen die Anwesenheit der Salze eher in der entgegengesetzten Richtung zu wirken.

7. Die Veresterungsgeschwindigkeit der Phenylessigsäure wurde mit wechselnden Mengen von HCl untersucht. Es besteht keine Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Konzentration des Katalysators. Der Quotient $\frac{K_1}{c}$ wird um so grösser, je kleiner c ist.

8. Bromwasserstoff katalysiert besser als Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff übertrifft HBr nur um ein kleines.

9. Für HBr besteht eine ähnliche Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und HBr-Konzentration, wie für HCl, doch steigen die Quotienten $\frac{K_1}{c}$ mit Abnahme von c etwas langsamer, als bei HCl.

10. Kleine Wasserzusätze beeinflussen die Katalyse mit HBr in ähnlicher Weise wie die mit HCl, die stärkere Wirkung von HBr tritt noch zutage. Bei grösseren Zusätzen verschwinden die Unterschiede, die Geschwindigkeitskonstanten der Versuche mit viel Wasser (von ungefähr $n = 0{\cdot}5$ ab) sind dieselben für HBr wie für HCl.

Die Materialkosten dieser Untersuchung wurden aus einer Bewilligung von „Statens videnskabelige Forskningfond“ gedeckt, wofür wir unseren Dank aussprechen.

Oslo, Chemisches Universitätslaboratorium.
Januar 1927.

Röntgenuntersuchungen an katalytisch wirkenden Metallen.

Von

G. Bredig und R. Allolio[1]).

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 2. 27.)

A. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit jenen Katalysatoren, die die Vereinigung von gasförmigem Wasserstoff mit ungesättigten organischen und anorganischen Stoffen bewirken können. Von diesen Katalysatoren, die fast ausschliesslich Metalle sind, untersuchten wir die typischen Vertreter Platin, Palladium und Nickel. Bekanntlich sind die Hydrierkatalysatoren in ihrem gewöhnlichen, kompakten Zustand, in den sie durch Kristallisation aus ihrer Schmelze gekommen sind, bei Zimmertemperatur oft nur sehr wenig katalytisch aktiv. Gut aktive Präparate erhält man dagegen dann, wenn man das Metall aus seinen Verbindungen durch gelöste oder gasförmige Reduktionsmittel darstellt, wobei man durch geeignete Art der Darstellung sehr fein verteilte Produkte zu gewinnen sucht. Die Fähigkeit zu katalysieren kann nun solchen Präparaten wieder genommen werden; ausser durch „Vergiftung" werden die Metalle auch oft durch Erhitzen auf höhere Temperaturen inaktiv oder in ihrer Aktivität verschlechtert. Anscheinend kommt die katalytische Aktivität nicht dem Metall als solchem zu, sondern sie ist an einen gewissen Zustand oder an eine besondere Oberflächenbeschaffenheit desselben gebunden. Man hat sich nun sehr bemüht, etwas Näheres zu erfahren über die Eigenschaften, die für den Unterschied des aktiven und des inaktiven Zustandes verantwortlich zu machen sind. Man hat dabei sehr verschiedene Dinge zur Erklärung herangezogen. So glaubte man einerseits, die Ursache der Aktivität lediglich in dem feinverteilten Zustand der Katalysatoren sehen zu müssen. Andere Forscher dachten wieder, dass nicht das reine Metall an sich zur Katalyse befähigt sei, sondern erst eine

[1]) Vgl. die Dissertation von R. Allolio. Karlsruhe i. B. Technische Hochschule 1926.

Verbindung desselben, sei es mit Wasserstoff, sei es mit Sauerstoff, oder sei es eine Verbindung, die Wasserstoff und Sauerstoff zugleich enthält. Man rechnete auch mit der Möglichkeit des Vorkommens besonderer Modifikationen im Katalysator. Eine eindeutige Entscheidung in dem einen oder anderen Sinne ist aber wohl in keinem Falle aus den Experimenten zu folgern gewesen.

Es liegt nun nahe, einen Fortschritt durch die Anwendung der Röntgenographie zu erhoffen; erhält man doch mit ihrer Hilfe klare Aussagen über die stoffliche Natur der untersuchten Objekte, wie in vielen Fällen auch über ihren Verteilungsgrad. Eine gewisse Schwierigkeit liegt nun in folgendem: Man muss mit der Möglichkeit rechnen, dass häufig die untersuchten Katalysatoren nicht in allen ihren Teilen die gleichen Eigenschaften haben, sondern dass der grössere Teil der vorhandenen Partikeln inaktiv ist und gleichsam nur als Träger für eine dünne Oberflächenschicht dient, die ihrerseits die katalytischen Eigenschaften besitzt. Auch wenn also die aktive Substanz an der Oberfläche ein anderes Röntgenbild geben würde als die inaktive, so liegt die Möglichkeit nahe, dass das der Beobachtung entgehen würde, weil die Menge der aktiven Substanz an der Oberfläche zu klein ist gegenüber dem inaktiven Innern des Metalles.

Um also röntgenographisch Aufschlüsse über die Natur des Katalysators zu erhalten, muss man dafür Sorge tragen, dass das Verhältnis zwischen Oberflächenschicht und Kern der Teilchen ein solches ist, dass ein erheblicher Teil der Gesamtmasse sich in der Oberfläche befindet. Man muss, mit anderen Worten, ein so weitgehend wie möglich aufgeteiltes Material verwenden und sich vergewissern, dass dasselbe nicht gar zu inhomogen ist, so dass etwa neben kleinen Partikeln auch grössere in erheblicher Menge vorhanden wären. Bei der Auswahl einer Darstellungsmethode des Katalysators muss man ferner darauf bedacht sein, die Bedingungen so zu wählen, dass die möglichen Bestandteile desselben von seiner Herstellung her eindeutig gegeben sind.

Die genannten Bedingungen schienen uns nun weitgehend erfüllt zu sein, wenn wir die äusserst dünnen Schichten verwendeten, die man durch Zerstäuben von Kathoden in der Glimmentladung leicht erhält. Sicherlich ist in diesen Schichten die Grösse der Einzelkriställchen sehr gering und einigermassen einheitlich, und alle Teilchen werden infolge der beliebig klein zu wählenden Schichtdicke irgendwie verändernden Agenzien in gleichem Masse ausgesetzt sein. Ein weiterer Vorteil ist der, dass man an den Schichten gewisse Eigenschaften

(z. B. Farb- und Gefügeänderungen) bereits mit dem Auge bzw. Mikroskop beobachten kann.

Die Anwendung der Kathodenzerstäubung ist auch deshalb sehr verlockend, weil über die katalytischen Eigenschaften solcher dünner Schichten nur ganz unzureichende Einzelbeobachtungen vorhanden sind, während über andere Eigenschaften, wie optische Konstanten, galvanische Leitfähigkeit, Photoeffekt usw. schon ein sehr grosses Versuchsmaterial vorliegt. — Die wenigen uns bekannten Beobachtungen über das katalytische Verhalten kathodisch zerstäubter Metallschichten sind die folgenden:

Kohlschütter und Noll[1]) fanden, dass in Wasserstoff zerstäubtes Platin Knallgas nicht umsetzt, in Argon zerstäubtes dagegen gut aktiv ist.

Koller[2]) beobachtete, dass in Luft zerstäubtes Platin Knallgas zur lebhaften Reaktion bringt.

Lauch[3]) erwähnt, dass er nur einmal eine katalytische Wirkung des in Wasserstoff zerstäubten Platins beobachten konnte (Knallgasreaktion).

In diesen Zusammenhang gehört auch eine Arbeit von Gauger[4]), der aktive Platin- und Nickelschichten durch Sublimation in Wasserstoff herzustellen suchte, aber nur inaktive Schichten erhielt.

Der Plan für die vorliegende Arbeit war also, Platin, Palladium und Nickel in verschiedenen Gasen zu zerstäuben und das katalytische Verhalten der erhaltenen Spiegel zu untersuchen. Als Probereaktionen wurden in erster Linie die Knallgasreaktion und die Äthylenhydrierung verwendet, flüchtig wurden auch die Zersetzung der wässerigen Ameisensäure und des Wasserstoffsuperoxyds in wässeriger Lösung geprüft. Neben Beobachtungen des äusseren Aussehens wurde der Hauptwert auf sorgfältige röntgenographische Analyse (nach der Pulvermethode) von charakteristisch verschiedenen Präparaten gelegt.

B. Die experimentelle Methodik.

I. Erzeugung und Untersuchung der Schichten.

Die Zerstäubungsapparatur. Die Herstellung von Metallspiegeln durch Zerstäuben von Kathoden im Glimmstrom ist experimentell weit-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 419 (1922).
[2]) Phys. Rev. **17**, 231 (1921).
[3]) Ann. d. Physik **74**, 55 (1924).
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2278 (1925).

gehend durchgebildet[1]). Unsere Apparatur schloss sich daher an bekannte Vorbilder an; im speziellen war sie so angeordnet, dass in einem Herstellungsgange eine grössere Anzahl von Spiegeln erzeugt werden konnte, ferner wurde im strömenden Gase zerstäubt, um etwaige, von Kittstellen usw. freigemachte Verunreinigungen fortzuspülen. Die Apparatur in ihrer endgültigen Form zeigt Fig. 1.

Als Zerstäubungsgefäss diente eine geräumige Glasglocke *Gl* von 28 cm Durchmesser und 30 cm Höhe. Unten war sie durch eine 2 cm dicke Spiegelglasplatte *Pl* abgeschlossen. Zur Dichtung des Flansches

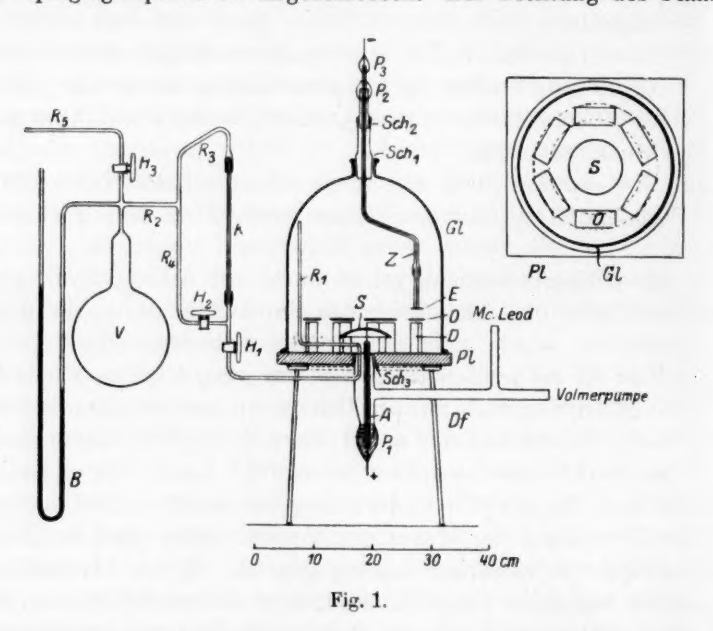


Fig. 1.

der Glocke wurde dieser von aussen mit Ramsayfett gedichtet, so dass die inneren 3 bis 4 mm des Flansches frei von Fett blieben. Zum Auffangen der Spiegel dienten zumeist Objektträger *O* aus gewöhnlichem Glas, 2·6×7·5 cm gross, von denen fünf bis sechs im Kreise angeordnet werden konnten (siehe den nebenstehenden Grundriss). Jeder Objektträger lag auf einem eigenen kleinen Dreifuss *D* aus dünnem Glasstab. An Stelle der Objektträger aus Thüringer Glas wurden mit Vorteil auch Plättchen aus Trübquarz verwendet.

[1]) Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik, 1926, Band I, S. 381; A. Riede, Zeitschr. f. Physik **28**, 177 (1924).

Die als Kathode dienende Elektrode E war an einem zweimal gebogenen Glasrohr Z befestigt. (Der untere Teil dieses Zuführungsrohres bestand aus Quarz, der mit einer Spur Picein in das Glasrohr eingesetzt war.) Mit Hilfe des Schliffes Sch_2 konnte die Elektrodenzuführung gedreht werden, so dass die Elektrode die gestrichelte Bahn (siehe den Grundriss) beschrieb. So konnten mehrere Objektträger nacheinander bestäubt werden.

In der Mitte der Glasplatte Pl befand sich ein 2·5 cm weites Loch, in das mit Hilfe des Schliffes Sch_3 ein Ansatz eingesetzt war. Über dem Loche lag auf einem kleinen Glasdreifuss eine Quarzschale S, die dorthin verstäubtes Metall auffangen sollte. Der Schliffansatz trug die mit Quarzrohr isolierte Anode A, einen 3 mm dicken Aluminiumstab. Ferner führte durch ihn das mehrfach gebogene Rohr R. Durch dieses wurde das Gas, in welchem zerstäubt werden sollte, bis oben in die Glocke geführt. Schliesslich führte ein weiter Ansatz zum McLeod und zur Pumpe, einer Volmerschen Stufenstrahlpumpe aus Quarz.

Die Zuführung des Gases, in dem zerstäubt werden sollte, erfolgte in üblicher Weise aus einem mit Manometer versehenen Gasballon V, von dem aus das Gas entweder direkt in die Zerstäubungsglocke strömen konnte, um diese auszuspülen, oder aber nach Schliessen des Hahnes H_2 gezwungen war, durch ein Stück einer Thermometerkapillare K zu strömen. Der Druck im Vorratsballon wurde dann so bemessen, dass die durch die Kapillare gesaugten Gasmengen gerade ausreichten, den gewünschten Druck in der Glocke herzustellen. Die Druckablesung mit dem McLeod gab natürlich nur eine Schätzung für den Druck in der Glocke, der ja auch dort nicht überall gleich war. Wo nichts besonderes erwähnt ist, wurde stets bei einem Druck von 0·2 bis 0·5 mm zerstäubt.

Als Stromquelle wurde ein kräftiger Induktor benutzt; die Sekundärstromstärke betrug meist 5 bis 6 Milliamp., entsprechend einer Stromdichte von 0·6 Milliamp./cm². Diese Belastung wurde 1 bis 2 Stunden lang vertragen, ohne dass die Glocke zu stark erwärmt wurde.

Die Schichtdicke schwankte bei unseren Versuchen in ziemlich weiten Grenzen, durch Auswiegen wurden Dicken zwischen 200 und 1000 Å festgestellt. Irgendein Einfluss der Schichtdicke liess sich nicht feststellen.

Untersuchung der Aktivität. Die untersuchten Reaktionen — die Knallgasreaktion und die Äthylenhydrierung — wurden manometrisch verfolgt. Die Apparatur (Fig. 2) war überall Glas an Glas verschmolzen. An das Rohr L_1 mündeten, durch Hähne abgesperrt, die

Zuleitungen für die verwendeten Gase, Äthylen, Sauerstoff und Wasserstoff, ferner die zwei Vorratsbüretten V_1 und V_2, von denen die eine für Knallgas, die andere für Äthylen-Wasserstoffgemisch verwendet wurde. Sperrflüssigkeit war Quecksilber. L_1 setzte sich in das Rohr L_2 fort, das über ein Gefäss mit Phosphorpentoxyd bei Z zur Zerstäubungsapparatur führte. Zwei abgekürzte Manometer M_1 und M_2 dienten dazu, Vakuum und Dichtigkeit in den Rohrleitungen zu prüfen. Zur Verfolgung von Reaktionen wurden die Objektträger mit den zerstäubten Schichten in die Reaktionsgefässe R_1 und R_2 gebracht, die für Versuche

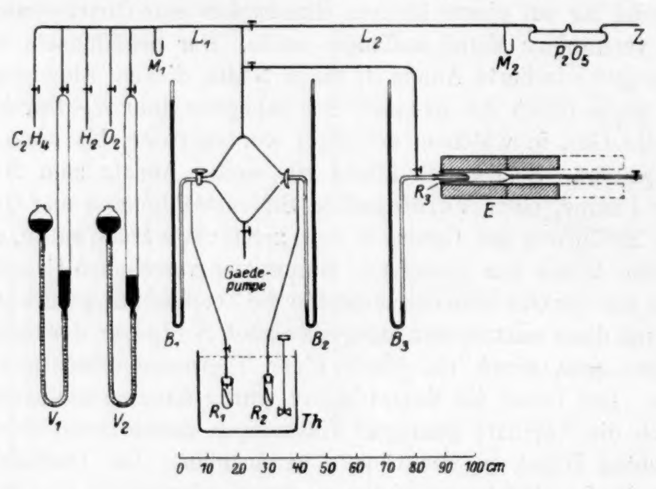


Fig. 2.

bei Zimmertemperatur bestimmt waren. Jedes der Gefässe war durch einen Schliff mit einem Barometer, B_1 und B_2, verbunden. Durch die rautenförmige Röhrenverzweigung mit den beiden Dreiweghähnen war es möglich, die Reaktionsgefässe unabhängig voneinander entweder mit den Gasleitungen oder mit einer rotierenden Gaedepumpe zu verbinden. Die Reaktionsgefässe waren mit Gummistopfen oder Schliff verschlossene, kurze und weite Reagenzgläser; sie befanden sich in einem kleinen Thermostaten *Th*, der auf 25° gehalten wurde.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass nach Einführung eines Objektträgers mit einer Metallschicht, deren Aktivität geprüft werden sollte, das Reaktionsgefäss zunächst evakuiert und 2- bis 3mal mit Wasserstoff durchgespült wurde. Dann wurde aus einer der Vorratsbüretten Gasgemisch in das wieder leergesaugte Gefäss eingelassen und in geeigneten Intervallen der Druck am Barometer abgelesen.

Zur Untersuchung bei höherer Temperatur diente das Reaktionsgefäss R_3 aus Verbrennungsröhrenglas, das sich in einem elektrischen Ofen E befand. Auf der einen Seite trug es einen Schliffeinsatz, der etwa die Hälfte des Rohres ausfüllte, auf der anderen eine lange Kapillare mit Hahn. Der elektrische Ofen war auf Rädern in die gestrichelte Lage verschiebbar, so dass man den Inhalt des Rohres betrachten konnte, ohne dasselbe öffnen zu müssen.

Herstellung der verwendeten Gase. Wasserstoff und Sauerstoff wurden elektrolytisch aus 10%iger Natronlauge an Nickelelektroden erzeugt, strömten dann über heissen *Pt*-Asbest und Trockenröhren mit festem $NaOH$ und P_2O_5. Äthylen wurde aus alkoholischer Lösung von Äthylenbromid mit verkupferten Zinkgranalien entwickelt. Zur Reinigung passierte es drei Waschflaschen mit alkalischer Lösung von Natriumhydrosulfit und zuletzt eine mit Äther-Kohlensäure gekühlte Kühlschlange. Sodann wurde es in einem Aspirator aufgefangen, der mit gut ausgekochtem Wasser gefüllt war und gegen die Atmosphäre durch zwei gegeneinandergeschaltete Waschflaschen mit alkalischem Hydrosulfit abgeschlossen war, so dass auch während des Stehens und der Entnahme sich kein Sauerstoff dem Äthylen beimischen konnte. So liess sich auch nach monatelangem Stehen kein durch Brom nicht absorbierbarer Rest nachweisen.

II. Ausführung der Röntgenaufnahmen.

Es wurde eine vierfenstrige Ionenröhre aus Metall nach Hadding verwendet. Die Antikathode war aus Kupfer. Zum Betrieb der Röhre stand eine Induktoranlage zur Verfügung; die Sekundärspannung war 50 Kilovolt. Die Debye-Scherrer-Kameras hatten übliche Konstruktionen, die Blende war lochförmig mit 1 mm Lumen. Die Präparate — durch leichtes Abschaben der zerstäubten Schichten erhaltenes Metallpulver — wurden in Kollodiumröhrchen von etwa 0·4 mm Lumen und 4 bis 5 mm Länge eingefüllt. Diese Kollodiumröhrchen waren an entsprechende Glastrichterchen angesetzt. Sie liessen sich dadurch leicht füllen und mit einem Glasfaden feststopfen; sie hatten ferner den Vorteil, nur 2 bis 3 mg Substanz zu erfordern. Zur photographischen Aufnahme dienten doppelseitig begossene Agfa-Röntgenfilme.

Das beste Verfahren, um bei Pulveraufnahmen eine grössere Genauigkeit zu erreichen, besteht in der Beimischung einer Vergleichssubstanz. Als solche wählten wir Kupfer, da es im gleichen Gitter kristallisiert wie unsere untersuchten Metalle (*Pt*, *Pd*, *Ni*) und seine Linien mit denen der anderen Metalle nicht zusammenfallen. Wir ver-

wendeten ein Kupferpulver, wie es für Katalysatorzwecke hergestellt wird; seine Gitterkonstante wurde seinerseits mit der des Kochsalzes verglichen.

Die Vermessung der Filme geschah mit Hilfe eines aufgelegten Glasmasstabes, der in $^1/_{20}$ mm geteilt war und mit einer Lupe abgelesen wurde. Jede Vermessung wurde 2 bis 3mal ausgeführt. Zur Auswertung wurde aus jedem $\sin\varphi$-Werte zunächst die zugehörige Gitterkonstante errechnet, sodann für zusammengehörige Linien z. B. (111) *Pt* und (111) *Cu* das Verhältnis der Gitterkonstanten $a_{Pt}:a_{Cu}$ ermittelt. Mit diesem Wert erhielt man dann aus der bekannten Gitterkonstante des Kupfers die des anderen Metalls. Für die Gitterkonstante des Kupfers haben wir folgende Angaben:

Kirchner[1]	3·615 ± 0·005 Å
Oven und Preston[2] . . .	3·605
Lange[3]	3·607
Sacklowski[4]	3·610
Davey und Wilsey[5] . . .	3·605

Wir selbst fanden durch Vergleich mit *NaCl* (pro analysi, Merck)

$$a_{Cu}:a_{NaCl} = 1{\cdot}284 \pm 0{\cdot}0005.$$

Da die Gitterkonstante des Natriumchlorids als Standard gleich 2·814 Å gesetzt ist, ergibt sich

$$a_{Cu} = 3{\cdot}608 \pm 0{\cdot}002 \text{ Å}.$$

Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den fremden Messungen und wurde daher stets benutzt.

Die Genauigkeit, mit der das Verhältnis der Gitterkonstanten ermittelt werden kann, hängt davon ab, wie scharf die Linien sind und wie gross ihre Zahl ist, d. h. wie gut der Film durchbelichtet ist. Im allgemeinen betrug der mittlere Fehler $\pm 0{\cdot}1\,\%_0$, doch ging er in günstigen Fällen auf $\pm 0{\cdot}05\,\%_0$ herunter. Schlechtere Filme wurden nicht verwendet.

---

[1] Ann. d. Physik **69**, 59 (1922).
[2] Proc. Phys. Soc. **36**, 14, 49 (1923).
[3] Ann. d. Physik **76**, 455 (1925).
[4] Ann. d. Physik **77**, 241 (1925).
[5] Phys. Rev. **27**, 105 (1926).

C. Die experimentellen Ergebnisse.

I. In Wasserstoff zerstäubte Metalle.

1. Platin.

Wie bekannt, liefert Platin bei der kathodischen Zerstäubung in Wasserstoffatmosphäre schön glänzende, metallisch grau-schwarz aussehende Schichten. — Als Elektrode wurde von uns gewöhnliches Geräteplatin verwendet.

Röntgenbefund. Die in Wasserstoff zerstäubten Platinschichten zeigten die Interferenzlinien des kubisch flächenzentrierten Gitters, in dem das Platin auch sonst kristallisiert, die Gitterkonstante hat den Wert $a_{Pt(H_2)} = 3{\cdot}944 \pm 0{\cdot}004$ Å. Vergleichen wir diesen Wert mit der Gitterkonstante von solchem Platin, das nicht einer Wasserstoffbehandlung ausgesetzt war, so finden wir (genaue Angaben später) $a_{Pt} = 3{\cdot}908 \pm 0{\cdot}004$ Å. Die Gitterkonstante des in Wasserstoff zerstäubten Platins ist also grösser, und zwar beträgt die Gittererweiterung

$$0{\cdot}036 \text{ Å} = 0{\cdot}9\,\%.$$

Bei einem mittleren Fehler von $\pm 0{\cdot}1\,\%$ steht der Effekt also ausser jedem Zweifel.

Weiterhin zeigen die Aufnahmen, dass die Linien des Platins erheblich verbreitert sind, während die des Kupfers völlig scharf sind. Wir haben also in dem in Wasserstoff zerstäubten Platin ein hochdisperses Material vor uns. Um Zahlenwerte für die Teilchengrösse zu erhalten, wurde die Halbwertsbreite der Interferenzlinien mit Hilfe des Mikrophotometers von P. P. Koch[1]) ermittelt. Wir erhalten z. B. für die Halbwertsbreiten B verschiedener Linien mit den Millerschen Indizes hkl und dem Ablenkungswinkel φ:

hkl	φ	B in Millimeter
111	19 Grad 46 Min.	0·96
200	22 „ 59 „	0·96
220	33 „ 31 „	1·15
311	40 „ 21 „	1·27

Nach der bekannten, von P. Scherrer[2]) entwickelten Methode erhält man daraus für die Kantenlänge Λ der Einzelkriställchen $\Lambda = 41$ Å.

[1]) Ann. d. Physik **39**, 705 (1912).
[2]) Zsigmondys Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 393 ff.

Der Fehler dürfte ± 5 Å betragen, der Wert gibt also nur die Grössenordnung an, auf die es uns zunächst aber auch nur ankam.

Katalytische Aktivität. Mit 50%igem Äthylen-Wasserstoffgemisch zusammengebracht, lassen die Schichten auch nach mehrtägigem Stehen bei 25° keine Druckabnahme erkennen. Gegenüber Knallgas (theoretischer Zusammensetzung) ist jedoch eine gewisse, wenn auch äusserst geringe Aktivität erkennbar. Nach dem Versuche ist die Platinschicht nicht mehr völlig strukturlos und hochglänzend wie zuvor, sondern sie sieht an einigen Stellen matt aus, und unter dem Mikroskop erkennt man zahlreiche runde Flecken von etwas anderer Farbe als der des ursprünglichen Platins. Wasserstoffsuperoxydlösung (etwa 0·001 norm. an Essigsäure) wird sehr stürmisch zersetzt, eine wässerige Lösung von Ameisensäure dagegen bleibt völlig unangegriffen.

Die Inaktivität dieser Platinschichten bei der Äthylenhydrierung einerseits, die geringe, im Verlaufe von Tagen erst in Erscheinung tretende Aktivität bei der Knallgasreaktion andererseits lässt vermuten, dass im letzteren Falle der Sauerstoff des Knallgases eine entscheidende Rolle spielt. Tatsächlich lässt sich auch durch längeres Behandeln der Spiegel mit Sauerstoff (bei Zimmertemperatur) erreichen, dass die Spiegel sowohl die Knallgasreaktion als auch die Äthylenhydrierung recht gut katalysieren. Nach der Sauerstoffbehandlung sieht die Schicht matt und rissig aus, man kann also direkt sehen, dass mit Volumänderungen verbundene Vorgänge in der Schicht stattgefunden haben.

Dass bei unseren Versuchen Quecksilberdämpfe unsere Ergebnisse nicht beeinflusst hatten, wurde dadurch geprüft, dass bei der Zerstäubung vor und hinter der Zerstäubungsglocke Gasfallen mit flüssiger Luft angebracht wurden. Auch die so erhaltenen Platinschichten waren bei der Äthylenhydrierung inaktiv.

2. Palladium.

Das Verhalten der in Wasserstoff von 0·2 bis 0·5 mm Druck zerstäubten Palladiumschichten entspricht weitgehend dem der Platinspiegel. Verwendet wurde eine Elektrode aus reinstem Palladium, das uns von der Filiale Pforzheim der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M., freundlichst zur Verfügung gestellt worden war.

Röntgenbefund. Wir haben wie beim gewöhnlichen Palladium die Linien des kubisch flächenzentrierten Gitters; die Gitterkonstante beträgt $a_{Pd(H_2)} = 3{\cdot}991 \pm 0{\cdot}012$ Å. Da wir beim nicht mit Wasserstoff behandelten Pd den Wert $a_{Pd} = 3{\cdot}879 \pm 0{\cdot}002$ Å finden (siehe später),

erkennen wir auch hier eine Gittererweiterung, und zwar in Höhe von 0·112 Å = 2·9 %. Wieder sind die Linien des Palladiums erheblich verbreitert, und zwar dürfte die Teilchengrösse von der gleichen Grössenordnung wie beim Platin sein.

Katalytische Aktivität. Die Äthylenhydrierung wird von den in H_2 erzeugten Palladiumschichten zwar schwach, aber unverkennbar katalysiert, z. B. Druckabfall im 100 cm³-Gefäss bei 25°:

Stunden	Druck in Millimeter
0	576
0·5	572
1·5	566
15	488

Nach der Reaktion zeigt die Schicht eigenartige netzartig angeordnete Verdickungen, während sie vor der Reaktion im Mikroskop keinerlei Struktur erkennen liess. Fig. 3 zeigt eine Mikrophotographie im reflektierten Lichte (ausgeführt mit einem Leitzschen Metallmikroskop). Es sind offenbar während der Katalyse starke Volumenänderungen oder mechanische Deformationen eingetreten.

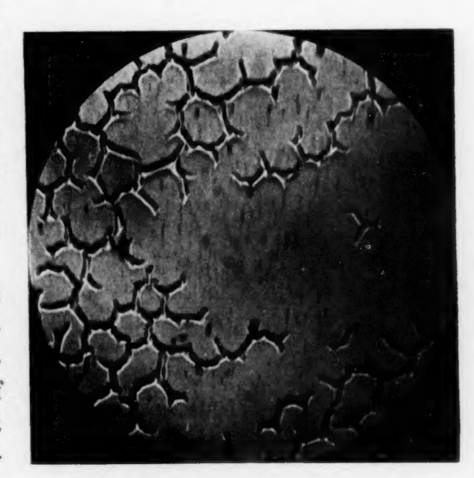


Fig. 3. 180 mal.

Man könnte vermuten, dass es sich bei der Aktivität der Palladiumschichten um eine Aktivierung durch den Luftsauerstoff handele, die bei dem Transport der Schicht von der Zerstäubungsglocke zum Reaktionsgefäss stattgefunden hatte. Dass diese Annahme jedoch nicht richtig ist, liess sich dadurch zeigen, dass eine Schicht 15 Stunden lang mit Wasserstoff behandelt wurde, und dann, ohne mit Sauerstoff in Berührung gewesen zu sein, mit Äthylenwasserstoffgemisch zusammengebracht wurde. Es zeigte sich eine Aktivität im gleichen Masse wie oben. Es ist also kein Zweifel, dass die ganz mit Wasserstoff gesättigten Palladiumschichten schon schwach aktiv sind, wenn ihre Aktivität auch ganz bedeutend geringer ist, als die gut aktiver Präparate.

Bei der Knallgasreaktion liegen die Verhältnisse genau gleich, auch hier besteht eine schwache Aktivität, und nach der Reaktion zeigt der Palladiumspiegel ebenfalls ein Aussehen wie oben in Fig. 3.

3. Nickel.

Die Versuche wurden zum Teil mit einer Nickelelektrode ausgeführt, die geringe Spuren Kobalt und Eisen enthielt, zum Teil wurde auch eine selbsthergestellte Elektrode verwendet, die durch galvanisches Vernickeln eines Kupferbleches erhalten war (in kobalt- und eisenfreiem Bade). Irgendein Unterschied im Verhalten der beiden Elektroden wurde nicht beobachtet.

Röntgenbefund. Während das in Wasserstoff zerstäubte Platin (wie auch das Palladium) das gleiche, nur etwas gedehnte Gitter hat wie das gewöhnliche Metall, liegen die Verhältnisse beim Nickel ganz anders. Wir fanden nämlich in mehreren Aufnahmen mit verschiedenen Präparaten, dass das in Wasserstoff zerstäubte Nickel ein anderes Raumgitter hat, als das gewöhnliche Nickel. Während dieses im kubisch flächenzentrierten Gitter (kubische dichteste Kugelpackung) kristallisiert, ist das in Wasserstoff zerstäubte hexagonal, und zwar hat es die hexagonale dichteste Kugelpackung.

Zur Ermittlung des Gitters wurden zunächst aus den durch Vergleich mit den Kupferlinien sichergestellten Linienabständen nach der Braggschen Gleichung

$$n\lambda = 2d\sin\varphi$$

die $\frac{d}{n}$-Werte ermittelt. Die Zuordnung dieser Werte zu einem bestimmten Gitter lässt sich am einfachsten nach der von Hull und Davey[1]) angegebenen graphischen Methode durchführen, falls es sich um ein hexagonales oder tetragonales Gitter handelt. Im vorliegenden Falle fanden wir leicht als wahrscheinlichstes Gitter die hexagonale dichteste Kugelpackung mit dem Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1{\cdot}633$. Rechnen wir nun mit der quadratischen Form für den hexagonalen Fall

$$d_{hikl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + i^2 + hi) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

und mit den der Hull-Daveyschen Kurve entnommenen Indizes die $\frac{d}{n}$-Werte aus, so finden wir folgende Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten:

1) Phys. Rev. **17**, 549 (1921).

Intensität	*hikl*	Ebenenabstand	
		beob.	ber.
3	$10\bar{1}0$	2·324	2·33
4	$00\bar{0}2$	2·189	2·19
10	$10\bar{1}1$	2·060	2·060
5	$10\bar{1}2$	1·596	1·595
3	$11\bar{2}0$	1·349	1·343
5	$10\bar{1}3$	1·240	1·237
1	$11\bar{2}2$	1·148	1·145
1	$00\bar{0}4$	1·110	1·095

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Ebenenabständen ist so gut, dass man die obige Deutung des Gitters als hexagonale dichteste Kugelpackung als gut begründet ansehen kann.

Die Seite a des orthorhombischen Elementarkörpers findet man leicht aus dem Abstand der $10\bar{1}0$-Ebenen, es ist

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}}\, d_{10\bar{1}0} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot 2{\cdot}324 = 2{\cdot}684 \text{ Å}.$$

Damit folgt $c = 2{\cdot}684 \cdot 1{\cdot}633 = 4{\cdot}382$ Å.

Das Volumen des orthorhombischen Elementarkörpers ist

$$V = \frac{a^2}{2} \cdot c \cdot \sqrt{3} = 27{\cdot}34 \text{ Å}^3.$$

Der Elementarkörper enthält zwei Atome, damit ergibt sich in üblicher Weise für die Dichte D der vorliegenden Nickelmodifikation

$$D = \frac{A_{Ni} \cdot 2 \cdot 1{\cdot}64 \cdot 10^{-24}}{V} = 7{\cdot}04.$$

(Die Dichte der bisher allein bekannten kubischen Nickelmodifikation beträgt 8·86, wenn man sie aus unserer Gitterkonstanten 3·516 Å berechnet. Die direkt gemessenen Werte [1]) schwanken zwischen 8·76 und 8·96.)

Katalytische Aktivität. Es wurde im Falle des Nickels nur die Äthylenhydrierung untersucht, und zwar bei höherer Temperatur. Es hatte sich nämlich gezeigt, dass eine bei 25° aktive Schicht nicht herstellbar war, so dass also ein Vergleich bei 25° nicht möglich gewesen wäre. Die Versuche wurden in dem Reaktionsgefäss R_3 im elektrischen Ofen ausgeführt. Sie ergaben eindeutig, dass bis 350° kein Anzeichen einer Reaktion zu bemerken ist. Inwieweit diese Inaktivität durch den

1) Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 288.

Einfluss des Wasserstoffs bei der Zerstäubung bedingt ist, und inwieweit die verschiedene Raumgitteranordnung eine Rolle spielt, können erst weitere Versuche entscheiden.

4. Diskussion der Versuche mit in Wasserstoff zerstäubten Metallen.

Röntgenbefund. Unsere Aufnahmen zeigen, dass wir bei dem in Wasserstoff zerstäubten Platin und Palladium das gleiche Gitter wie bei dem betreffenden kompakten Metall haben, nur ist die Gitterkonstante grösser, beim Platin um 0·9%, beim Palladium um 2·9%.

Diese Gitteraufweitung ist bei elektrolytisch mit Wasserstoff beladenen Platin- und Palladiumdrähten und -blechen bereits bekannt, und zwar wurden bei bis zur Sättigung mit Wasserstoff beladenen Metallen folgende Gittererweiterungen gefunden:

Beim Platin fand Osawa[1] . . . . . eine solche von 2·4%,
„ Palladium fand Yamada[2]. . . „ „ „ 2·8%,
„ „ „ McKeenhan[3] „ „ „ 2·6 bis 3·6%,
„ „ „ Osawa[1] . . . „ „ „ 2·8%,
„ „ fanden Krüger und Sacklowski[4] „ „ „ 2·3%.

Diese Gittererweiterung unserer Platin- und Palladiumschichten ist ein Beweis dafür, dass wir stark mit Wasserstoff beladene Präparate in den Händen haben. Unser Wert beim Palladium ist ja in sehr guter Übereinstimmung mit den Messungen der anderen Autoren. Der Wert beim Platin ist zwar wesentlich kleiner als der von Osawa, aber doch dürften die Präparate von ihrer Sättigung nicht weit entfernt sein. Ihre Entstehung bei der Zerstäubung ist natürlich gut verständlich, die kleinen von der Kathode losgerissenen Teilchen — wie die neuesten Untersuchungen[5] zeigen, handelt es sich im wesentlichen primär um freie Atome — bieten dem Wasserstoff ja eine riesige Oberfläche dar, so dass dieser sich leicht im Metall aufzulösen vermag.

Welches die Natur dieser wasserstoffhaltigen Systeme ist, lässt sich mit völliger Sicherheit noch nicht angeben. Mit dem Ergebnis der Röntgenaufnahmen liesse sich die Auffassung, dass es sich um „Einzwängungsmischkristalle“ von Wasserstoff in dem Metall handle,

[1]) The science reports of the Tohoku imp. univers. I. Series, **14**, 43 (1925).
[2]) Phil. Mag. **45**, 241 (1923).
[3]) Phys. Rev. **21**, 334 (1923).
[4]) Ann. d. Physik **78**, 72 (1925).
[5]) A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Physik **38**, 575 (1926); A. v. Hippel, Ann. d. Physik **80**, 672 (1926).

am leichtesten vereinigen. Doch bestehen in der Deutung anderer Erscheinungen noch grosse Schwierigkeiten, wie z. B. die jüngst erschienene Arbeit von Gillespie und Hall[1]) zeigt, in der auf Grund von Druckkonzentrationskurven wieder die Existenz einer Verbindung zwischen Palladium und Wasserstoff angenommen wird.

Bei dem in Wasserstoff zerstäubten Nickel liegen die Verhältnisse wesentlich komplizierter, denn wir haben hier ein anderes Gitter, als das Nickel in seinen bisher bekannten Formen hat. Bei diesem Metalle war ja bisher nur eine, die kubisch flächenzentrierte Form bekannt, wie die untersuchte Probe auch immer hergestellt war. Bei dem im periodischen System benachbarten Kobalt dagegen war ausser der kubischen auch eine hexagonale (dichteste Kugelpackung) gefunden worden (Hull)[2]). Dieser Forscher hatte in seiner ersten Arbeit[3]) auch eine nicht kubische Form des Nickels beschrieben, doch konnte er später[4]) die Versuche nicht reproduzieren. Dadurch, dass wir jetzt auch beim Nickel eine in der hexagonalen dichtesten Kugelpackung kristallisierende Form aufgefunden haben, ist die Analogie mit dem Kobalt völlig durchgeführt). Allerdings entsteht jetzt die Frage nach den auch beim Kobalt noch ganz ungeklärten Stabilitätsverhältnissen, insbesondere auch nach dem Einfluss eines eventuellen Wasserstoffgehaltes.

Katalytische Aktivität der in Wasserstoff zerstäubten Metalle. Wir haben gezeigt, dass bei den untersuchten Reaktionen (Äthylenhydrierung und Knallgasreaktion) die in Wasserstoff zerstäubten Metalle inaktiv (*Pt*, *Ni*) oder höchstens sehr schwach aktiv (*Pd*) sind. Das Verhalten der Metalle ist also bei den verschiedenen Reaktionen im Prinzip übereinstimmend.

Wir haben also die eigenartige Erscheinung, dass die Fähigkeit dieser Metalle, Wasserstoff zu übertragen, nur dann gross ist, wenn sie selbst keinen oder nur wenig Wasserstoff gelöst enthalten; je grösser ihr Gehalt an diesem Gase ist, um so stärker wird die Aktivität herabgedrückt. Der Wasserstoff wirkt also gleichsam als Gift, wenn er in das Gitter des betreffenden Metalles eindringt.

Das Nickel ist bei diesen Betrachtungen vorläufig allerdings auszu-

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1207 (1926).

[2]) Phys. Rev. **17**, 571 (1921).

[3]) A. W. Hull, Phys. Rev. **10**, 661 (1917).

[4]) Auch das mit unterphosphoriger Säure erhaltene Kupferhydrid kristallisiert vielleicht in der hexagonalen dichtesten Kugelpackung. H. Müller und A. J. Bradley, Journ. Chem. Soc. **126**, 1669 (1926).

schliessen, denn da bei dem in Wasserstoff zerstäubten (inaktiven) und dem durch Reduktion eines Oxyds erhaltenen (aktiven) das Gitter verschieden ist, lässt sich über den Einfluss des Wasserstoffs zunächst gar nichts aussagen.

Unsere Versuche am Platin und Palladium bringen an einem neuen Versuchsmaterial eine völlige Bestätigung älterer Angaben. So sprechen Hinshelwood und Topley[1]) schon ganz klar aus, dass die Aktivität des Palladiums bei der Zersetzung von Ameisensäuredampf mit zunehmendem Wasserstoffgehalt abnimmt. Ausführlich befasste sich Käb[2]) mit dieser Frage; er benutzte im Kondensatorfunken verstäubtes Platin und prüfte die Aktivität an der Zersetzung von wässeriger Ameisensäure. Unsere Versuche dürften die Frage wohl zu einem gewissen Abschluss bringen, da sie die Versuche über das katalytische Verhalten durch den röntgenographischen Nachweis des Wasserstoffgehaltes im Metalle ergänzt haben, während er bisher nur aus der Art der Herstellung des Katalysators gefolgert worden war.

Käb hat auch bereits ausführlich auseinandergesetzt, dass die auf den ersten Blick widerspruchsvolle Auffassung einer Vergiftung durch den aufgenommenen Wasserstoff neues Licht wirft auf viele sonst schwer deutbare Erscheinungen, vor allem auf die Ermüdung von Hydrierkatalysatoren und ihre Wiederaktivierung durch den Einfluss von Sauerstoff. Es genügt also, auf die entsprechenden Punkte der Käbschen Arbeit hinzuweisen.

II. Herstellung aktiver Schichten.

1. Zerstäubung von Platin in Sauerstoff.

Während die in Wasserstoff zerstäubten Metalle gar nicht oder nur schwach aktiv waren, konnten wir aus den durch Zerstäuben in Sauerstoffatmosphäre erhaltenen Oxydschichten leicht aktive Präparate erhalten. Dass Platin bei kathodischer Zerstäubung in Sauerstoff eine braune Oxydschicht liefert, gab bereits Dessau[3]) an. Später scheinen diese Oxydschichten wenig Beachtung mehr gefunden zu haben. — Eine wichtige Erscheinung hat dann J. Stone[4]) ausführlich beschrieben. Man erhält nämlich beim Zerstäuben von Platin in Luft nur bei einem Gasdrucke von über 0·1 mm die gefärbten oxydischen Schichten. Ist der Druck unter 0·1 mm, so entstehen metallisch aussehende Schichten.

[1]) Journ. Chem. Soc. **123**, 1014 (1923).
[2]) Zeitsch. f. physik. Chemie **115**, 224 (1925). — Diss. Karlsruhe 1924.
[3]) Ann. d. Physik **29**, 353 (1886).
[4]) Phys. Rev. **21**, 27 (1905).

Ganz Entsprechendes beobachteten wir bei der Zerstäubung in reinem Sauerstoff. Nur bei Drucken über 0·1 mm erhält man Oxydschichten, bei geringerem Drucke entstehen metallisch grau aussehende Schichten, die nach unseren Röntgenaufnahmen, wenigstens zum Teil, aus Platin bestehen. Wir befassen uns hier nur mit den bei höherem Sauerstoffdrucke entstehenden Oxydschichten.

Diese sind, wie schon gesagt, dunkelbraun gefärbt, hochglänzend, noch bei 700facher Vergrösserung völlig strukturlos und zeigen sehr schöne Interferenzfarben. Selbst in Königswasser sind sie sehr schwach löslich, verhältnismässig leicht löslich dagegen in einem Gemisch von Halogenwasserstoffsäure und schwefliger Säure. Von Formaldehyd und Ameisensäure in wässeriger Lösung werden sie leicht reduziert, sie oxydieren saure Kaliumjodidlösung zu Jod; wir haben also zweifellos ein Platinoxyd, wahrscheinlich PtO_2 vor uns.

Röntgenbefund. Trotz langer Belichtungszeiten konnten wir mit CuK_α-Strahlung keine Interferenzlinien erhalten. Ein Teil der Versuche wurde in der Weise ausgeführt, dass dem Platinoxyd, das natürlich wie üblich von der Glasunterlage abgekratzt worden war, eine geringe Menge, etwa 10%, Kupferpulver beigemischt worden war. Auch wenn die Cu-Linien trotz der geringen Menge des Kupfers auf dem Film gut zu sehen waren, blieben alle Linien des Platinoxyds aus. Es darf daher das bei der Zerstäubung von Platin in Sauerstoff entstehende Oxyd wohl als amorph angesprochen werden.

Aktivität der Platinoxydschichten.

Äthylenhydrierung. Wir beginnen mit der Besprechung eines ganz typischen Versuches: Wir bringen einen Objektträger mit der braunen Oxydschicht mit 50%igem Äthylen-Wasserstoffgemisch zusammen und beobachten den Druckabfall (bei 25°):

Zeit	Druck in Millimeter
0 Min.	582
27 „	571
56 „	348
259 „	343
1 Tag	338
2 Tage	329

Fig. 4, Kurve 1.

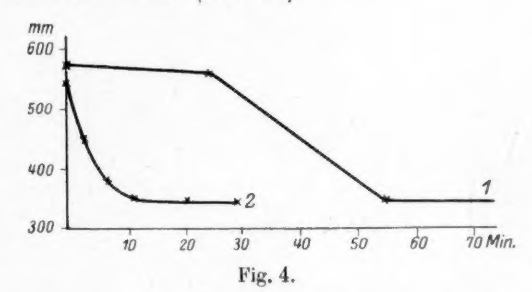


Fig. 4.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also zunächst sehr gering, wird nach und nach wesentlich grösser und nimmt zum Schluss wieder auf

einen sehr kleinen Betrag ab. (Offenbar ist dann die Gasmenge, die sich im Reaktionsgefäss selber befand, zum grössten Teil umgesetzt, der Rest, der sich im Barometer und in den Zuleitungen befindet, kommt erst nach und nach zur Diffusion zum Katalysator.) Die Wasserstoffmenge, die zur Reduktion des Sauerstoffes in der Schicht verbraucht wird, fällt natürlich gegenüber dem Verbrauch für die Äthylenhydrierung nicht ins Gewicht. (Zur Reduktion einer relativ dicken Schicht mit 5 mg Platinoxyd brauchen wir, auf PtO_2 berechnet, etwa 1 cm³ H_2, dieser Verbrauch würde höchstens einen Druckabfall auf 576 mm bewirken; die meisten Schichten waren aber dünner.)



Fig. 5. 55 mal.

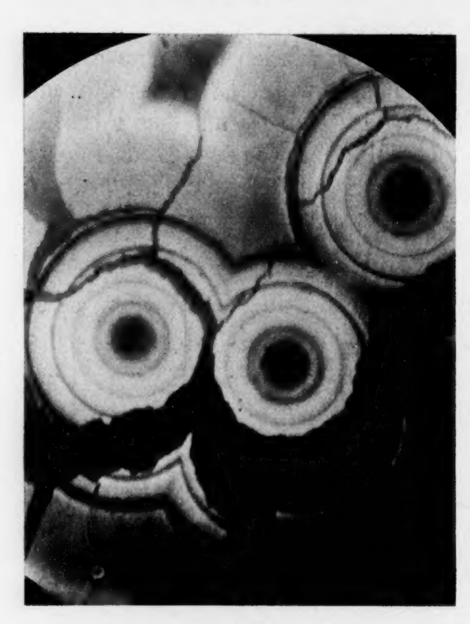


Fig. 6. 290 mal.

Betrachten wir nun die Schicht nach der Reaktion, so finden wir sie zum grössten Teil in eine schwarze, völlig undurchsichtige Substanz verwandelt. Bei dieser schwarzen Substanz handelt es sich, wie die Röntgenanalyse zeigt, um Platin; sie ist stark zusammengeballt, so dass in der Schicht ganz eigenartige, immer wiederkehrende Einreissfiguren entstehen. Fig. 5 zeigt eine Mikrophotographie (im reflektierten Licht) einer teilweise in Platin verwandelten Schicht. Die zusammenhängenden Flächen sind unverändertes Oxyd, die schwarzen Ringe und Flecken sind Platin. Auffallend sind die hellen, meist kreisförmigen Risse mit radialen Fortsätzen. In Fig. 6 ist der gleiche Objektträger in stärkerer Vergrösserung aufgenommen. Man

erkennt die eigenartigen konzentrischen Kreise in dem teilweise verwandelten Oxyd und sieht, wie das durchreduzierte Platin (schwarz) am Rande abgeblättert ist. Fig. 7 zeigt eine völlig durchreduzierte Schicht im durchfallenden Licht. Die hellen Flecke sind das blossgelegte Glas; das schwarze Netzwerk wird vom zusammengeballten Platin gebildet. Interessant ist, dass in der Mitte fast jeden hellen Fleckes noch ein kleines schwarzes Platinstückchen liegt, wie man es in der Entstehung in Fig. 6 sieht.

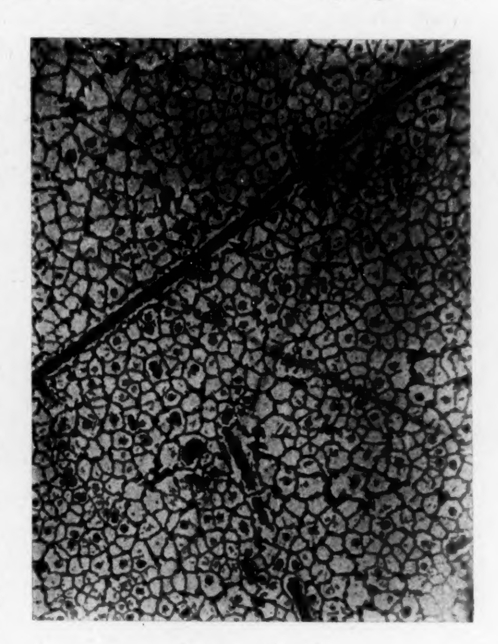


Fig. 7. 180 mal.

Das geschilderte Verhalten findet man im Prinzip bei allen Platinoxydschichten wieder, wenn auch in Einzelheiten gewisse Verschiedenheiten vorkommen. Stets tritt am Anfang eine „Induktionsperiode“ auf, die oft so kurz ist, dass man sie gerade noch beobachten kann, oft aber bis zu einer halben Stunde ausgedehnt ist. Dann schliesst sich, oft mit einem Knick in der Druckkurve einsetzend, die eigentliche „Reaktion“ an, deren Geschwindigkeit in ziemlich weiten Grenzen schwankt. Oft ist die Hauptreaktion schon nach wenigen Minuten beendet, oft zieht sie sich aber auch über eine Stunde und mehr hin.

Als Beispiele für diese Verschiedenheiten seien zwei Versuche nebeneinandergestellt:

1		2	
Minuten	Druck in Millimeter	Minuten	Druck in Millimeter
0	639	0	582
6	566	15	579
12	379·5	45	482
29	378·5	72	356
		1 Tag	344
Fig. 8, Kurve 1.		Fig. 8, Kurve 2.	

Die Schichten verhalten sich aber nicht nur hinsichtlich der erreichten Reaktionsgeschwindigkeiten verschieden, sondern auch hinsichtlich des Aussehens nach der Reaktion. Stets wird ja das Oxyd in Platin verwandelt unter Entstehung der in den Photographien gezeigten Einreissfiguren. Diese Risse lassen erkennen, wie gross die Volumenänderungen sind, die in der Schicht vor sich gegangen sind. Überraschend ist nun, dass nur selten die gesamte Oxydmenge reduziert wird. Fast stets finden sich noch kleinere oder grössere Stellen, an denen die unveränderte braune, durchsichtige Oxydschicht dem Glase anhaftet. Auch wenn man mehrmals hintereinander den Gasrest durch frisches Äthylen-Wasserstoffgemisch ersetzt und dieses sich umgesetzt hat, findet man häufig noch unverändertes Oxyd; in anderen Fällen wieder ist eine vollständige Reduktion verhältnismässig leicht zu erreichen.

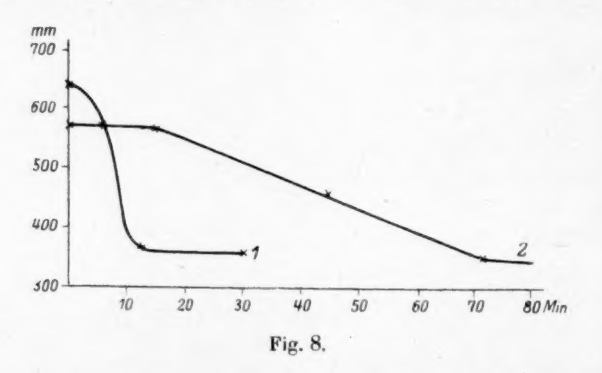


Fig. 8.

— Eine Erklärung dafür, dass einzelne Oxydstellen sich der Reduktion oft so hartnäckig widersetzen, konnten wir nicht finden.

Lässt man mehrmals hintereinander ein Gasgemisch sich mit einer Schicht umsetzen, so bleibt das Aussehen des Platins selten unverändert. Meist verändern sich die Einreissfiguren ganz bedeutend, manchmal erhält man geradezu schwammartig aussehende Flocken. Stets lässt sich das Platin äusserst leicht vom Glase ablösen.

Was den absoluten Betrag der Aktivität dieser Schichten anbetrifft, so ist er als sehr beträchtlich zu bezeichnen. Es sind immer nur wenige Milligramm Platin, die in wenigen Minuten etwa 100 cm³ Gasgemisch umsetzen.

Fragen wir uns nun, welche Bedeutung der anfänglichen Induktionsperiode zukommt. Wir bringen dazu eine Oxydschicht mit Äthylen-Wasserstoffgemisch zusammen und verfolgen die Reaktion, wie stets bei 25°, bis gerade der rasche Druckabfall einsetzt:

Minuten	Millimeter	Minuten	Millimeter
0	665	14	652
5	663	15	649
8	661	16	641·5
10	659·5	17	626·5
12	656·5		

Fig. 9, Kurve 1.

Jetzt saugen wir rasch ab und öffnen das Gefäss. Das mikroskopische Bild der Schicht im reflektierten Licht stellt ein sehr interessantes Zwischenstadium dar: Über die ganze Schicht sind schwarze Pünktchen regellos verteilt, an einigen Stellen dichter, an anderen wieder weniger dicht. Jedes dieser Pünktchen ist ganz eigenartig aufgebaut, es besteht aus einem fast kreisrunden Hof von etwa schwarzgrauer Farbe und einem tiefschwarzem Punkt in der Mitte (Fig. 10). Man erinnere sich an das Aussehen der Schichten, bei denen die Reduktion schon weiter vorgeschritten ist.

mm
700
600
500
400
300
1
2
10
20
30 Min.

Fig. 9.

Der Versuch zeigt uns, dass das Entstehen des schwarzen Platins inmitten der im übrigen unveränderten Oxydschicht zeitlich mit dem Einsetzen der Reaktion zusammenfällt. Das lässt sich nur so deuten, dass die braune Oxydschicht selbst inaktiv ist und erst der daraus entstandene Platinmohr die Reaktion bewirkt. Ein weiterer Beweis hierfür wurde durch Fortsetzung des auf S. 57 beschriebenen Versuches erbracht. Die Schicht hatte dort Äthylen-Wasserstoffgemisch umgesetzt, wie es Kurve 1 in Fig. 4 zeigt. Saugen wir nun den Gasrest ab und lassen neues Äthylen-Wasserstoffgemisch eintreten, so beobachten wir folgenden Druckabfall:

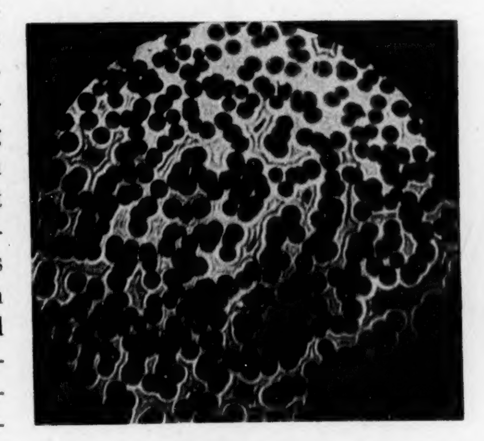


Fig. 10. 180 mal.

Minuten	Millimeter	Minuten	Millimeter
0	539	10	340·5
1	505	20	331
3	461	27	331
6	378·5		

Fig. 4, Kurve 2.

Wenn also bereits Platinmohr vorhanden ist, so tritt keine Induktionsperiode auf, sondern die Reaktion setzt sofort mit voller Geschwindigkeit ein. Schliesslich haben wir auch gezeigt, dass man aktiven Platinmohr erhält, wenn man das Oxyd mit Wasserstoff allein reduziert. Eine derart reduzierte Schicht sieht völlig wie die bisher beschriebenen aus, schwarz, undurchsichtig und eingerissen. Die Geschwindigkeit der Reduktion mit Wasserstoff schwankt in weiten Grenzen, wie ja auch die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion immer verschieden ausfällt.

Lassen wir nun zu der mit Wasserstoff reduzierten Schicht Äthylen-Wasserstoffgemisch treten, so setzt sofort, ohne Induktionsperiode, die Reaktion ein:

Minuten	Millimeter	Minuten	Millimeter
0	549·5	2	380·5
0·5	516	3	366
1	458	6	362·5
1·5	398·5	26	362·5

Fig. 9, Kurve 2.

Damit dürfte die Natur dieser Induktionsperiode wohl genügend erklärt sein.

Auch Äthylen allein vermag die Oxydschicht bei 25° zu reduzieren, jedoch nur ausserordentlich langsam. Nach zehn Tagen waren nur schwarze Flecken in grosser Zahl vorhanden, aber noch keine zusammenhängende Platinschicht.

Knallgasreaktion. Bei dieser Reaktion liegen die Verhältnisse prinzipiell genau wie bei der Äthylenhydrierung, nur ist die Geschwindigkeit der Reaktion im allgemeinen grösser und daher auch die Induktionsperiode kürzer. Ein typisches Beispiel ist folgendes:

Minuten	Millimeter	Minuten	Millimeter
0	276·5	1·75	161
0·25	276·5	2·25	146
0·75	225	2·75	136·5
1·25	190		

Fig. 11, Kurve 1.

Die Induktionsperiode beträgt also nur Bruchteile einer Minute. Man kann den Versuch nun mehrmals wiederholen, indem man neues Knallgas zutreten lässt, immer ist das Bild das gleiche, abgesehen davon, dass dann keine Induktionsperiode mehr zu beobachten ist. Auch lässt sich wieder zeigen, dass das Auftreten von schwarzem Platin mit dem Beginn der Reaktion zusammenfällt: Es wurde Knallgas bis 461 mm eingelassen, 10 Sekunden blieb der Druck konstant, dann langsamer Abfall, nach weiteren 5 Sekunden haben wir 458 mm. Jetzt schnell abgesaugt und die Schicht untersucht: sie ist über und über mit schwarzen Flecken besät, deren Aussehen wie in Fig. 10 ist.

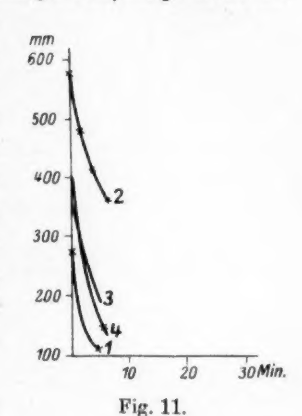


Fig. 11.

Wegen einer älteren Angabe, dass Äthylen ein Gift für die Knallgasreaktion an Platin sei[1]), wurden auch diese Verhältnisse untersucht. Zuerst Knallgasreaktion, siehe die letzte Tabelle, Kurve 1 in Fig. 11. Anschliessend Äthylenhydrierung:

Minuten	Millimeter
0	580·5
0·4	577·5
2·4	490·5
4·4	412
7·4	361·5

Kurve 2 in Fig. 11.

Wir haben also sehr gute Aktivität. Sofort anschliessend Knallgasreaktion:

Minuten	Millimeter
0	354
1	307
2	263·5
4	195

Kurve 3 in Fig. 11.

Zum Schlusse Knallgas (theoret.) mit 10 % zugemischtem Äthylen:

[1]) W. Ostwald, Dekanatsprogramm Leipzig 1897, S. 29. Faraday, Ostwalds Klassiker **87**, 28.

Minuten	Millimeter
0	390
1	327
2	258
7	126

Kurve 4 in Fig. 11.

Die Gegenwart von Äthylen stört also die Knallgasreaktion nicht.

Wasserstoffsuperoxyd und Ameisensäure. Wasserstoffsuperoxydlösungen werden durch die Oxydschicht zersetzt, aber nur sehr langsam, eine Veränderung an der Schicht ist dabei nicht zu bemerken. Durch Ameisensäurelösung wird die Schicht reduziert, eine Zersetzung der Ameisensäure konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Röntgenuntersuchung der aktiven Platinschichten, die durch Reduktion des amorphen Oxyds bei der Katalyse entstanden waren.

Wir erhalten die Linien des kubisch flächenzentrierten Gitters; für die Gitterkonstante wurde bei verschiedenen Präparaten gefunden:

$$3{\cdot}911 \pm 0{\cdot}005\ \text{Å} \qquad 3{\cdot}908 \pm 0{\cdot}004\ \text{Å}$$
$$3{\cdot}911 \pm 0{\cdot}006 \qquad 3{\cdot}908 \pm 0{\cdot}002$$

Wir erhalten damit für die Gitterkonstante des aktiven Platins

$$a_{Pt} = 3{\cdot}908 \pm 0{\cdot}004\ \text{Å}.$$

Von anderer Seite wurde für die Gitterkonstante des (inaktiven) Platins gefunden:

Barth und Lunde[1]. . . . . $a_{Pt} = 3{\cdot}903\,\text{Å}$,
Davey[2] . . . . $a_{Pt} = 3{\cdot}912\,\text{Å}$.

Die Übereinstimmung unseres Wertes mit den fremden Messungen ist so gut, dass man also einen Unterschied in der Gitterkonstanten zwischen unserem aktiven Präparat und dem gewöhnlichen Metall nicht feststellen kann.

Ferner sind die Interferenzlinien des aktiven Platins in allen Aufnahmen stark verbreitert. Eine Bestimmung der Linienbreite mit dem Kochschen Mikrophometer ergab für die Teilchengrösse $\Delta = 46\,\text{Å}$.

Wir haben also ein Material von den Dimensionen sehr kleiner Kolloidteilchen vor uns.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 478 (1925).
[2]) Phys. Rev. **25**, 753 (1925).

2. Zerstäubung von Palladium in Sauerstoff.

Dieses Metall verhält sich bei der Zerstäubung in Sauerstoff ganz genau so wie das Platin. Der einzige Unterschied ist, dass die Palladiumoxydschichten mit *Cu*-Strahlung ohne weiteres Interferenzlinien ergeben, sie sind also — wenigstens teilweise — kristallisiert. Aus der Verbreiterung der Linien des Palladiumoxyds erkennen wir, dass sehr kleine Teilchen vorliegen.

Das katalytische Verhalten ist so vollkommen gleich dem der Platinoxydschichten, dass nichts hinzuzufügen ist. Alles was dort über die Inaktivität des ursprünglich braunen Oxyds und über die ausgezeichnete Aktivität des daraus durch Reduktion entstandenen Metalls gesagt wurde, gilt auch hier, ebenso über die unter dem Mikroskop erkennbaren Einreissfiguren bei der Reduktion zu Metall im Beginn der Katalyse.[1])

Röntgenanalyse des aktiven Palladiums.

Wir haben wieder das kubisch flächenzentrierte Gitter, in dem das Palladium auch sonst kristallisiert. Für die Gitterkonstante finden wir: $a_{Pd} = 3.879 \pm 0.004$ Å. Um einen eigenen Vergleich mit gewöhnlichem Palladium zu haben, wurde ein 0.5 mm dicker Draht aus reinem Palladium von Heraeus elektrolytisch mit einer 1.4 μ dicken Kupferschicht überzogen. Auf der Aufnahme sind die Linien des Kupfers und des Palladiums ungefähr gleich stark. Durch Vergleich mit dem Kupfer erhalten wir so ebenfalls $a_{Pd} = 3.879 \pm 0.002$ Å. Dieser Wert steht in befriedigender Übereinstimmung mit einer Messung von Barth und Lunde[2]), die 3,873 Å fanden. Davey[3]) gibt 3.859 an, einen viel zu niedrigen Wert. In seiner zitierten Arbeit sind aber auch andere Gitterkonstanten zu niedrig angegeben worden, und das Verhältnis $a_{Pd} : a_{Cu}$ findet er genau mit uns übereinstimmend. Es scheint sich also bei Davey um eine falsche Eichung der Kamera zu handeln, vor allem, wo er später einen höheren Wert für a_{Cu} mitteilt[4]).

Das aktive Palladium ist also von dem gewöhnlichen kompakten Metall im Röntgenbild nicht unterscheidbar, wenn wir von der Teilchengrösse absehen. Diese ist wieder sehr klein, denn auf allen Aufnahmen sind die Linien des aktiven Palladiums stark verbreitert, die Teilchengrösse dürfte wie beim Platin ungefähr 50 Å sein.

---

1) Ausführliche Versuche vgl. Diss. Allolio, Karlsruhe 1926.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie, **117**, 478 (1925).
3) Phys. Rev. **25**, 753 (1925).
4) W. P. Davey und T. A. Wilsey. Phys. Rev. **27**, 105 (1926).

3. Herstellung aktiver Nickelschichten.

Beschreibung des Verfahrens. Die Zerstäubung von Nickel in Sauerstoff geht ziemlich schwierig vor und verspricht auch keinen wesentlichen Vorteil, weil das Nickeloxyd doch nicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff zu reduzieren ist. Aus diesem Grunde wurde beim Nickel ein anderes Verfahren angewendet, um aktive dünne Schichten zu erhalten.

Ausgegangen wurde von Spiegeln, die durch Zerstäuben von Nickel in Wasserstoff von einigen Zehntel Millimetern Druck erhalten und auf Röhrchen aus Verbrennungsröhrenglas oder auf Quarzplättchen aufgefangen worden waren. Diese Nickelschichten wurden zunächst durch Erhitzen im Sauerstoffstrome vollständig oxydiert, wozu im elektrischen Ofen eine Temperatur von 550 bis 600° nötig war. Die Schicht sieht dann an den dickeren Stellen grünlich aus, an den dünneren Stellen ist überhaupt nichts mehr von der Substanz zu bemerken. Man erinnert sich hierbei an entsprechende Beobachtungen, die C. Müller[1]) bei der Oxydation elektrolytisch erzeugter sehr dünner Nickelfolien gemacht hatte.

Die erhaltenen Nickeloxydschichten wurden sodann bei 300° im Wasserstoffstrome reduziert und in Wasserstoffatmosphäre erkalten gelassen. Überraschend ist dabei, dass die entstehende Nickelschicht wieder völlig zusammenhängend und hochglänzend ist, sie unterscheidet sich von der ursprünglichen in Wasserstoff zerstäubten Schicht nur durch den etwas dunkleren Farbton und dadurch, dass sie sich leichter vom Glase abkratzen lässt.

Aktivität dieser Schichten. Untersucht wurde in diesem Falle nur die Äthylenhydrierung, und es ergab sich, dass die erhaltenen Präparate bei Zimmertemperatur zwar inaktiv sind, dafür aber bei 130 bis 160° deutliche Aktivität zeigen. Sie sind also unverkennbar verschieden von den unveränderten, in Wasserstoff zerstäubten Schichten, die bis 350° inaktiv sind. Beispiel:

Minuten	Temperatur in Grad	Millimeter
0	23	530
10	250	651·5
55	70	530

Also schon Druckabnahme zu erkennen. Nochmals erwärmt:

---

1) Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. **25**, 464 (1925); Naturwiss. **14**, 43 (1926).

Minuten	Temperatur in Grad	Millimeter
75	220	560
80	190	544
90	165	528
120	160	509·5
165	160	493·5
210	162	483·5

Also bei 160° aktiv.

Röntgenanalyse aktiven Nickels: Wir bekommen die Interferenzlinien des kubisch flächenzentrierten Gitters, in dem das Nickel gewöhnlich kristallisiert. Für die Gitterkonstante des aktiven Nickels ergibt sich: $a_{Ni} = 3{\cdot}516 \pm 0{\cdot}002$ Å.

Eine Linienverbreiterung ist kaum zu bemerken, also haben wir Teilchen von schätzungsweise einigen 100 Å. An fremden Messungen an gewöhnlichem Metall haben wir folgende:

Lange[1] . . . . $a_{Ni} = 3{\cdot}518$ Å,
Wever[2] . . . . $a_{Ni} = 3{\cdot}519$ Å,
Davey[3] . . . . $a_{Ni} = 3{\cdot}499$ Å.

Unser Wert steht also in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Messungen der beiden erstgenannten Autoren. Zu dem Wert von Davey ist zu bemerken, dass er sich in der Arbeit findet, in der auch andere Gitterkonstanten zu klein angegeben sind.

Wir bekommen also wieder das Resultat, dass das Röntgenbild von aktivem und inaktivem Nickel gleich ist.

4. Versuche mit dem Platinoxyd von Roger Adams.

Unsere kathodisch zerstäubten Platinoxydschichten erinnern sehr an das Platinoxyd von Adams[4]), das als ausgezeichneter Hydrierkatalysator empfohlen wird. Aus diesem Grunde stellten wir auch einige Versuche mit diesem Platinoxyd an. Es wurde dargestellt nach der Vorschrift von Adams und Shriner[5]) durch Schmelzen von Platinchlorwasserstoff (pro analysi Merck) mit Natriumnitrat bei 450 bis 500°. Das entstandene Produkt wurde auf dem Filter bis zum Verschwinden der Nitratreaktion (Diphenylamin) ausgewaschen.

---

1) Ann. d. Physik **76**, 455 (1925).
2) Mitt. Inst. Eisenforsch. **3**, 17 (1922).
3) Phys. Rev. **25**, 753 (1925).
4) G. S. Hiers und R. Adams, Ber. **59**, 162 (1923).
5) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2171 (1923).

Das erhaltene braune Pulver (nach Analysen von Adams ist es PtO_2) gibt Röntgeninterferenzen, es ist also, wenigstens teilweise, kristallin. Die Linien sind deutlich verbreitert, also haben wir auch hier geringe Teilchengrösse. Mit Äthylen-Wasserstoffgemisch oder Knallgas zusammengebracht, vermittelt dieses Platinoxyd eine lebhafte Reaktion, die Aktivität ist allerdings wesentlich geringer als bei dem durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Oxyd. Genau wie dort wird auch das Adamsche Oxyd bei der Reaktion in Platin verwandelt. Das bei dem Versuch entstandene Platin sieht schwammartig grau aus, die Röntgenaufnahme liefert das Platingitter mit nur wenig verbreiterten Linien, es hat also hier eine beträchtliche Verringerung der Dispersität stattgefunden. Die Gitterkonstante des so entstandenen Platins ist innerhalb der Fehlergrenze mit der des kompakten Platins übereinstimmend.

5. Diskussion der Versuche mit aktiven Präparaten.

Herstellung und katalytisches Verhalten. Aktive Platin- und Palladiumschichten liessen sich dadurch herstellen, dass die durch Zerstäubung in Sauerstoff von einigen Zehntel Millimetern Druck erhaltenen Oxydschichten zum Metall reduziert wurden. Diese Reduktion konnte entweder mit reinem Wasserstoff vorgenommen werden, oder aber mit dem im Reaktionsgase enthaltenen Wasserstoff. Im letzteren Falle konnte gezeigt werden, dass eine katalytische Wirkung erst dann auftritt, wenn ein Teil des Oxyds reduziert ist, das Oxyd selbst ist bei den untersuchten Reaktionen also inaktiv.

Ob das Oxyd kristallisiert oder amorph ist, scheint ohne Einfluss zu sein. Unsere Platinoxydschichten waren amorph, die Palladiumoxydschichten kristallisiert, ebenso ist das sich ähnlich verhaltende Platinoxyd von Adams kristallin, ohne dass ein Unterschied im katalytischen Verhalten erkennbar wäre.

Beim Nickel liess sich der Weg der Zerstäubung in Sauerstoff nur schlecht beschreiten. Um trotzdem Präparate von grosser Reinheit zu erhalten, wurden in Wasserstoff zerstäubte Nickelschichten zuerst durch Glühen in Sauerstoff oxydiert und dann im Wasserstoffstrome bei 300° reduziert. Das Verfahren lieferte aktives Nickel, dessen Aktivität aber mit der des Platins und des Palladiums nicht vergleichbar war.

Röntgenbefund. Unsere zahlreichen Röntgenaufnahmen zeigten übereinstimmend, dass die untersuchten aktiven Platin-, Palladium- und Nickelpräparate im gleichen Gitter kristallisieren wie die kompakten Formen der betreffenden Metalle;

ferner ist die Gitterkonstante innerhalb der Fehlergrenze von 0·1 bis 0·2 % übereinstimmend. Der einzige Unterschied in den Aufnahmen der aktiven Metalle ist die erhebliche Breite der Interferenzlinien; daraus lässt sich die Teilchengrösse der Präparate zu 50 Å grössenordnungsweise bestimmen.

Abgesehen von der Teilchengrösse vermag also die Röntgenanalyse keinen Unterschied zwischen aktiven und inaktiven Präparaten aufzufinden.

Unser Ergebnis steht in völliger Übereinstimmung mit den im Verlaufe dieser Arbeit erschienenen Veröffentlichungen anderer Autoren auf diesem Gebiete. So untersuchten Clark, Asbury und Wick[1]) sowie O. Schmidt[2]) Nickelkatalysatoren verschiedenster Herstellung und Aktivität und fanden keinen Unterschied im Röntgenogramm. Die ersteren fanden zwar Unterschiede in der Linienbreite, konnten aber keine sicheren Schlüsse daraus ziehen. Über den Zusammenhang zwischen der Teilchengrösse und der Aktivität liegen sodann einige Veröffentlichungen von Levi und Haardt[3]) vor; doch dürfte die Deutung dieser Versuche zunächst noch Schwierigkeiten machen. Zunächst erscheint es wahrscheinlich, dass die aus Röntgenogrammen bestimmbare Teilchengrösse wenig Aussicht hat, den Unterschied in der Aktivität verschiedener Präparate zu erklären oder wenigstens allein zu erklären. Ähnliche Resultate erhielt auch O. Schmidt (loc. cit.), der die Teilchengrösse von Nickelproben aus der Lösungsgeschwindigkeit ermittelte. Verschiedene Proben gleicher Lösungsgeschwindigkeit (Oberfläche) können erheblich verschiedene Aktivität haben.

Zur Theorie der Katalyse. Die Röntgenaufnahmen zeigen, dass die Katalysatoren ihrer Substanz nach aus reinem Metall bestehen. Die Fähigkeit zu katalysieren kann daher nur an einen besonderen Zustand der in der Oberfläche befindlichen Atome gebunden sein, deren Zahl bei so kleinen Teilchen, wie wir sie hatten, einen ganz erheblichen Bruchteil der Gesamtzahl der Atome ausmacht.

Wodurch nun dieser besondere Zustand der an der katalytisch wirkenden Oberfläche befindlichen Atome charakterisiert ist, lässt sich nach unseren jetzigen Kenntnissen überhaupt nicht sagen, und alle diesbezüglichen Hypothesen entbehren der festen Grundlage.

Von diesen Hypothesen ist eine besonders wichtig, weil sie sich

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2661 (1925).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, **193** (1925).

[3]) Atti R. Acad. d. Lincei (6) **3**, **91**, 215 (1926); Gazetta chimica italiana **56**, 424 (1926).

auf ein besonders reiches Versuchsmaterial stützt. Es ist das die Annahme, dass nicht das reine Metall an sich katalytisch aktiv ist, sondern dass erst eine Verbindung des Metalles mit Sauerstoff den Träger der katalytischen Eigenschaften darstellt. Diese Annahme ist in neuerer Zeit vor allem von Willstätter[1]) vertreten, von anderen Autoren [Kelber[2]), Skita[3]), Gall und Manchot[4])] aber abgelehnt worden. Auch unsere Versuche lassen sich zwanglos ohne Annahme einer Mitwirkung des Sauerstoffs bei der Katalyse darstellen, eine Entscheidung konnte durch Anwendung der röntgenographischen Methode nicht erzielt werden.

Zusammenfassung.

1. Die durch die Glimmentladung in Wasserstoff von einigen Zehntel Millimetern Druck zerstäubten Platin- und Palladiumschichten sind bei der Äthylenhydrierung und der Knallgasreaktion bei Zimmertemperatur gar nicht oder nur sehr schwach aktiv. Röntgenographisch lässt sich durch die Gittererweiterung dieser Präparate zeigen, dass sie stark wasserstoffhaltig sind. Der Wasserstoffgehalt im Gitter setzt also die Aktivität stark herab oder vernichtet sie völlig.

2. Das in Wasserstoff zerstäubte Nickel ist bei der Äthylenhydrierung bis 350° C inaktiv. Es kristallisiert in der beim Nickel bisher noch nicht beobachteten hexagonalen dichtesten Kugelpackung; die Dimensionen des Gitters sind:

$$a = 2{\cdot}684\ \text{Å} \qquad c = 4{\cdot}382\ \text{Å}$$

$$\frac{c}{a} = 1{\cdot}633 \qquad \text{Dichte} = 7{\cdot}04.$$

3. Es wurde gezeigt, dass bei der Zerstäubung von Platin und Palladium in Sauerstoff von einigen Zehntel Millimetern Druck Oxydschichten entstehen, die selbst inaktiv sind und erst bei der Reduktion durch anwesende Gase sehr gut aktives Metall liefern. — Aktive dünne Nickelschichten werden durch Oxydation zerstäubter Metallschichten und nachfolgende Reduktion mit Wasserstoff erhalten.

4. Röntgenuntersuchungen an den aktiven Platin-, Palladium- und Nickelschichten zeigen, dass zwischen dem feinverteilten, hochaktiven Präparat und dem kompakten, schwach oder gar nicht aktiven Metall

[1]) R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz, Ber. **54**, 113 (1921).
[2]) Ber. **54**, 1701 (1921); **57**, 136, 142 (1924).
[3]) Ber. **55**, 139 (1922).
[4]) Ber. **58**, 482 (1925).

ein Unterschied, abgesehen von der Teilchengrösse, nicht festzustellen ist.

5. Die Versuche lassen sich am zwanglosesten so deuten, dass das reine Metall selbst den katalytisch wirkenden Stoff darstellt.

Diese Untersuchungen wurden durch Mittel der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft und der Karlsruher Hochschulvereinigung unterstützt.

Dem Vorsteher der Röntgenabteilung unseres Instituts, Herrn Prof. Dr. A. Reis sind wir für viele wertvolle Ratschläge bei den Röntgenaufnahmen zu grossem Dank verpflichtet.

Karlsruhe i. B., Techn. Hochschule. Institut f. physik. Chemie u. Elektrochemie.

Studien über Monoalkylkarbonate. I.

Über die Bildung von Monoalkylkarbonaten aus Natriumbikarbonat in wässerigen Lösungen von Alkoholen. Das Gleichgewicht zwischen Alkohol, Monoalkylkarbonat, Karbonat und Kohlendioxyd in wässeriger Lösung.

Von

Carl Faurholt.

(Eingegangen am 10. 1. 27.)

Einleitung.

Schon seit den Arbeiten von Dumas und Peligot[1]) ist es bekannt, dass Kaliumäthylkarbonat beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine Lösung von Kaliumäthylat in Äthylalkohol entsteht und ausgefällt wird

$$CO_2 + C_2H_5OK = KC_2H_5CO_3.$$

Späterhin sind viele andere Monoalkylkarbonate nach derselben Reaktion — also durch Einleiten von Kohlendioxyd in die alkoholische Lösung eines Methylats oder Äthylats — dargestellt worden. Auch andere Darstellungsmethoden sind angewandt worden, doch sind jene für diese Arbeit von untergeordnetem Interesse, und es sei deshalb nur auf die Übersicht in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie verwiesen.

Vor ungefähr 15 Jahren zeigten Siegfried und Howwjanz[2]), dass Monoalkylkarbonate auch in wässeriger Lösung gebildet werden, und zwar beim Einleiten von Kohlendioxyd in alkalische Lösungen von Alkoholen oder allgemein von Verbindungen, die Alkoholgruppen enthalten. Als Beispiele seien erwähnt: Methylalkohol, Äthylalkohol, Äthylenglykol, Mannit, Rohrzucker und Milchsäure. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Zu der eisgekühlten Lösung des Alkohols wurde etwas Kalkmilch hinzugegeben und darauf solange Kohlendioxyd eingeleitet, bis die Basizität so gering war, dass Phenol-

[1]) Lieb. Ann. **35**, 281 (1840).
[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 376 (1909).

phthalein nur schwach rötlich gefärbt wurde. Dreimal wurde diese Behandlung mit Kalkmilch und Kohlendioxyd wiederholt, um darauf zum Schluss die Lösung durch eine erneute Zugabe von Kalkmilch deutlich alkalisch zu machen. Die Fällung wurde nunmehr abfiltriert; beim Stehen oder Erhitzen des Filtrats zersetzte sich das Monoalkylkarbonat unter Abscheidung von Calciumkarbonat, das je nach Art und Konzentration des Alkohols in grösserer oder kleinerer Menge entstand. In einzelnen Fällen gelang es, aus der frisch bereiteten Lösung das Calciumsalz zu isolieren, so z. B. Calciumäthylenkarbonat:

$$\begin{matrix} CH_2O-COO \\ | \\ CH_2O-COO \end{matrix} \Big> Ca.$$

Bisher hat man nur wenig Kenntnis von der Chemie der Monoalkylkarbonate gehabt. Ausser den Angaben über die Darstellung liegen nur qualitative Mitteilungen vor; es wird erwähnt, dass Monoalkylkarbonate in alkoholischer Lösung stabil sind, dass sie aber in wässeriger Lösung in Karbonat und Alkohol gespalten werden, dass diese Zersetzung aber langsamer vor sich geht, wenn die wässerige Lösung Alkohol enthält, und dass verdünnte Säuren eine sofortige Zersetzung unter Entwicklung von Kohlendioxyd hervorrufen. Hingegen gibt es keine Untersuchungen über die Gleichgewichtsverhältnisse in wasserfreiem Alkohol oder in wässerigen Flüssigkeiten. So hat man z. B. noch keine Untersuchungen ausgeführt, um festzustellen, ob die Zersetzung von Monoalkylkarbonat in wässeriger Lösung zu Karbonat und Alkohol vollständig verläuft oder nicht, und ebenfalls fehlen Versuche, die die kinetischen Verhältnisse bei der Bildung und Zersetzung der Monoalkylkarbonate beleuchten. Diese Probleme sind deshalb zur Untersuchung aufgenommen worden.

Besonders eingehend habe ich die Monomethylkohlensäure oder ihre Salze untersucht, ausserdem sind noch vereinzelte Untersuchungen über die sauren kohlensauren Ester ausgeführt worden, die Äthylalkohol, Traubenzucker und Rohrzucker mit Kohlensäure bilden.

In dieser Arbeit werden vor allem die Resultate, zu welchen ich gekommen bin in bezug auf die Gleichgewichtsverhältnisse in wässerigen Lösungen, erörtert; ausserdem werden einige Versuche mitgeteilt, welche zeigen, wie schnell sich das Gleichgewicht zwischen Monomethylkarbonat und Karbonat herstellt. Das erste Kapitel enthält eine Übersicht über die erhaltenen Resultate. In den übrigen Kapiteln werden das experimentelle Material und die Berechnungen, welche mit diesem als Grundlage ausgeführt worden sind, mitgeteilt.

I. Übersicht der Resultate.

a) Löst man etwas Natriummonomethylkarbonat in Wasser, so zersetzt es sich — praktisch genommen — vollständig in Methylalkohol und Natriumbikarbonat; enthält das Wasser jedoch nur einige Prozent Methylalkohol oder löst man soviel Monomethylkarbonat in reinem Wasser, dass eine entsprechende Menge Methylalkohol durch die Zersetzung entsteht, so verbleibt eine messbare Menge unzersetzt zurück:

$$CH_3CO_3^- + H_2O \rightleftarrows CH_3OH + HCO_3^-.$$

In 2 mol. Methylalkohol bleiben etwa 15% zurück, unabhängig davon, ob die Temperatur 0° oder 18° ist, und löst man umgekehrt etwas Natriumbikarbonat in 2 mol. Methylalkohol, so werden 15% des Bikarbonats in Monomethylkarbonat umgewandelt. In stark alkalischer Lösung wird Monomethylkarbonat praktisch vollständig in Karbonat und Alkohol zersetzt, selbst wenn 10 bis 20% Alkohol zugegen sind, und in stark saurer Lösung verläuft die Zersetzung in Kohlendioxyd und Alkohol ebenfalls praktisch vollständig.

b) Die Gleichgewichtskonstante des soeben erwähnten Prozesses ist bestimmt worden, und mit Hilfe dieser Konstante sowie anderer — schon bekannter — Gleichgewichtskonstanten ist die prozentische Verteilung der Gesamtkohlendioxydmenge auf $CH_3CO_3^-$, HCH_3CO_3, H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{--} und CO_2 in Lösungen von 0° von verschiedenster Azidität und verschiedener Alkoholkonzentrationen berechnet worden. Die Berechnungen (Tabelle 1) sind für drei verschiedene Alkoholkonzentrationen, nämlich für eine Alkoholmolarität der Gleichgewichtslösung von 0·1, 1·0 und 10 vorgenommen worden. In der Tabelle stehen neben jedem pa_H-Wert[1]) drei wagerechte Kolonnen, von denen die obere Reihe die Zusammensetzung in 0·1 mol. CH_3OH, die mittlere in 1·0 mol. CH_3OH und die untere in 10 mol. CH_3OH angibt.

c) Versuche in alkalischen Lösungen zeigen, dass sowohl die Umwandlung von Monomethylkarbonat in Karbonat (oder in Bikarbonat) als der umgekehrte Prozess als monomolekulare Reaktion verläuft. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Einstellung des Gleichgewichts zwischen diesen zwei Substanzen wechseln nicht viel im Werte — maximal etwa 1 : 10 —, trotzdem der Aziditätsgrad der Lösungen von pa_H = etwa 14·5 bis pa_H = etwa 8·5 variiert ist. In grossen Zügen kann man sagen, dass die Geschwindigkeit gewöhnlich von dem Aziditätsgrad unabhängig ist, aber dass sie in Lösungen von demselben Aziditätsgrad kleiner ist, je grösser die Alkoholkonzentration ist.

[1]) $pa_H = -\log a_{H^+}$.

Tabelle 1. **Monomethylkarbonat—Kohlendioxyd—Karbonat-Lösungen im Gleichgewicht.** 0°. $c_{\text{Ion}} = 0$.

pa_H	$CH_3CO_3^-$ in Prozent	HCH_3CO_3' in Prozent	CO_2 in Prozent	H_2CO_3 in Prozent	HCO_3^- in Prozent	CO_3^{--} in Prozent
1	$19 \cdot 10^{-7}$	$93 \cdot 10^{-5}$	99·9	0·11	$22 \cdot 10^{-5}$	$71 \cdot 10^{-15}$
	$19 \cdot 10^{-6}$	$93 \cdot 10^{-4}$	99·9	0·11	$22 \cdot 10^{-5}$	$71 \cdot 10^{-15}$
	$19 \cdot 10^{-5}$	0·093	99·8	0·11	$22 \cdot 10^{-5}$	$71 \cdot 10^{-15}$
2	$19 \cdot 10^{-6}$	$93 \cdot 10^{-5}$	99·9	0·11	$22 \cdot 10^{-4}$	$71 \cdot 10^{-13}$
	$19 \cdot 10^{-5}$	$93 \cdot 10^{-4}$	99·9	0·11	$22 \cdot 10^{-4}$	$71 \cdot 10^{-13}$
	$19 \cdot 10^{-4}$	0·093	99·8	0·11	$22 \cdot 10^{-4}$	$71 \cdot 10^{-13}$
3	$19 \cdot 10^{-5}$	$93 \cdot 10^{-5}$	99·9	0·11	0·022	$71 \cdot 10^{-11}$
	$19 \cdot 10^{-4}$	$93 \cdot 10^{-4}$	99·9	0·11	0·022	$71 \cdot 10^{-11}$
	0·019	0·093	99·8	0·11	0·022	$71 \cdot 10^{-11}$
4	$19 \cdot 10^{-4}$	$93 \cdot 10^{-5}$	99·7	0·11	0·22	$71 \cdot 10^{-9}$
	0·019	$93 \cdot 10^{-4}$	99·7	0·11	0·22	$71 \cdot 10^{-9}$
	0·19	0·093	99·4	0·11	0·22	$71 \cdot 10^{-9}$
5	0·018	$91 \cdot 10^{-5}$	97·7	0·11	2·2	$69 \cdot 10^{-7}$
	0·18	$91 \cdot 10^{-4}$	97·5	0·11	2·2	$69 \cdot 10^{-7}$
	1·8	0·090	95·7	0·11	2·2	$68 \cdot 10^{-7}$
6	0·15	$76 \cdot 10^{-5}$	82	0·092	18	$58 \cdot 10^{-5}$
	1·5	$75 \cdot 10^{-4}$	80	0·091	18	$57 \cdot 10^{-5}$
	13	0·066	71	0·080	16	$50 \cdot 10^{-5}$
7	0·57	$29 \cdot 10^{-5}$	31	0·035	69	0·022
	5·4	$27 \cdot 10^{-4}$	29	0·033	65	0·021
	37	0·018	20	0·022	44	0·014
8	0·79	$39 \cdot 10^{-6}$	4·2	$48 \cdot 10^{-4}$	95	0·30
	7·4	$37 \cdot 10^{-5}$	3·9	$44 \cdot 10^{-4}$	88	0·28
	44	$22 \cdot 10^{-4}$	2·4	$27 \cdot 10^{-4}$	53	0·17
9	0·80	$40 \cdot 10^{-7}$	0·43	$48 \cdot 10^{-5}$	96	3·0
	7·4	$37 \cdot 10^{-6}$	0·40	$44 \cdot 10^{-5}$	89	2·8
	45	$22 \cdot 10^{-5}$	0·24	$27 \cdot 10^{-5}$	54	1·7
10	0·63	$31 \cdot 10^{-8}$	0·034	$38 \cdot 10^{-6}$	76	24
	6·0	$30 \cdot 10^{-7}$	0·032	$36 \cdot 10^{-6}$	71	23
	39	$19 \cdot 10^{-6}$	0·021	$23 \cdot 10^{-6}$	46	15
11	0·20	$10 . 10^{-9}$	$11 \cdot 10^{-4}$	$12 \cdot 10^{-7}$	24	76
	2·0	$10 \cdot 10^{-8}$	$11 \cdot 10^{-4}$	$12 \cdot 10^{-7}$	24	74
	17	$83 \cdot 10^{-8}$	$92 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-7}$	20	63
12	0·026	$13 \cdot 10^{-11}$	$14 \cdot 10^{-6}$	$15 \cdot 10^{-9}$	3·1	97
	0·26	$13 \cdot 10^{-10}$	$14 \cdot 10^{-6}$	$15 \cdot 10^{-9}$	3·1	97
	2·5	$12 \cdot 10^{-9}$	$14 \cdot 10^{-6}$	$15 \cdot 10^{-9}$	3·0	95
13	$26 \cdot 10^{-4}$	$13 \cdot 10^{-13}$	$14 \cdot 10^{-8}$	$16 \cdot 10^{-11}$	0·32	99·7
	0·026	$13 \cdot 10^{-12}$	$14 \cdot 10^{-8}$	$16 \cdot 10^{-11}$	0·32	99·7
	0·26	$13 \cdot 10^{-11}$	$14 \cdot 10^{-8}$	$16 \cdot 10^{-11}$	0·32	99·4
14	$26 \cdot 10^{-5}$	$13 \cdot 10^{-15}$	$14 \cdot 10^{-10}$	$16 \cdot 10^{-13}$	0·032	99·9
	$26 \cdot 10^{-4}$	$13 \cdot 10^{-14}$	$14 \cdot 10^{-10}$	$16 \cdot 10^{-13}$	0·032	99·9
	0·026	$13 \cdot 10^{-13}$	$14 \cdot 10^{-10}$	$16 \cdot 10^{-13}$	0·032	99·9

d) In Äthylalkohol sind die Gleichgewichtsbedingungen für Monoalkylkarbonat nicht so günstig als in Methylalkohol; in 2 mol. Äthylalkohol werden nur 8% des Bikarbonats in Monoäthylkarbonat umgewandelt. Traubenzucker und Rohrzucker vermögen selbst in einer 8%igen Zuckerlösung nicht einmal 1% des Bikarbonats in Monoalkylkarbonat umzuwandeln.

e) Nach den in der Literatur vorliegenden Daten liegt die erste Ionisationskonstante einer zweibasischen Säure stets in der Nähe der Ionisationskonstante der entprechenden Alkylestersäure. Die Ionisationskonstante der Monomethylkohlensäure ist wahrscheinlich also von ähnlicher Grösse als die der Kohlensäure, sie ist deshalb auch der Konstante der Kohlensäure, die bei 0° den Wert etwa $10^{-3.7}$ hat[1]), gleichgesetzt worden.

II. Analysenmethode zur Trennung von Karbonat und Monoalkylkarbonat.

Die Analysenmethode beruht auf der verschiedenen Löslichkeit von Bariumkarbonat und Bariummonoalkylkarbonat; während Bariumkarbonat in Wasser unlöslich ist, sind die Bariumsalze jener Alkylkarbonate, mit denen ich mich in dieser Arbeit beschäftigt habe, in Wasser löslich.

Zuerst wird die Lösung mit Natriumhydroxyd so stark alkalisch gemacht, bis dass die Hydroxylionenkonzentration etwa 0·10 ist, wodurch alles Bikarbonat in normales Karbonat umgewandelt wird. Darauf wird das Karbonat mit einem Überschuss von Bariumchlorid ausgefällt und die Fällung durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt. Das gefällte Bariumkarbonat wird ausgewaschen und mit Säure titriert. Die abzentrifugierte Lösung wird nun kurze Zeit erwärmt (bei den Zuckerarten genügt ein eintägiges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur), wobei das Monomethylkarbonat sich vollständig unter Abscheidung von Bariumkarbonat zersetzt, welches darauf titriert wird.

Um die Geschwindigkeit der Reaktion Monomethylkarbonat → Karbonat so stark herabzusetzen, dass man die Zersetzung, die während des Zentrifugierens vor sich geht, vernachlässigen kann, wird die alkalische Lösung mit Methylalkohol versetzt, so dass sie mit Bezug auf Methylalkohol 2 mol. ist. Aus später zu erwähnenden Versuchen geht hervor, dass unter den genannten Versuchsbedingungen für eine

1) Carl Faurholt, Journ. de Chimie physique **21**, 400 (1924).

Zersetzung von 1 % des in der Lösung befindlichen Monomethylkarbonats zu Karbonat 6 Minuten erforderlich sind.

Etwas ähnliches gilt für Monoäthylkarbonat und für die Monoalkylkarbonate, die Traubenzucker und Rohrzucker bilden.

III. Das experimentelle Material über Monomethylkarbonat.

In den Tabellen 2 bis 8 findet man die Versuchsdaten über Monomethylkarbonat zusammengestellt. Die Versuche sind bei 0° ausgeführt. Das Ausgangsmaterial ist teils Natriummonomethylkarbonat, teils Natriumbikarbonat + Methylalkohol gewesen. Es sind Versuche bei verschiedener Azidität ausgeführt, nämlich bei pa_H gleich etwa 14·5, 13·7, 10·8, 10·3 und 8·5 und bei jedem Aziditätsgrade wiederum Versuche mit verschiedenen Alkoholkonzentrationen. Die pa_H-Werte 10·8 und 10·3 sind mit Hilfe von Karbonat-Bikarbonatlösungen festgelegt worden.

Die Bezeichnung „CH_3CO_3 in Prozent", die in den Tabellen 2 bis 8 sich vorfindet, gibt in den Versuchen mit Monomethylkarbonat als Ausgangsmaterial an, wieviele Prozent der ursprünglichen Menge von Monomethylkarbonat noch erhalten sind, und in den Versuchen von der Bikarbonatseite, wieviele Prozent des ursprünglichen Bikarbonats umgewandelt sind. Bei der Prozentberechnung ist auf das normale Natriumkarbonat in den Karbonat-Bikarbonatpuffergemischen keine Rücksicht genommen.

Eine genügende Anzahl Versuche sind bis zum Eintreten des Gleichgewichts zur Seite gestellt worden. In den Versuchen, die nicht lange genug gestanden haben, steht neben der Zeit = ∞ in Klammern, die Prozentzahl angegeben, die sich mit Hilfe von der aus den anderen

Tabelle 2. 0·02 mol. $NaCH_3CO_3$ in 1·0 mol. $NaOH + x$ mol. $CH_3OH \,.\, pa_H$ = etwa 14·5.

Molarität von CH_3OH								
0			2·0			4·0		
Stunden	CH_3CO_3 in Proz.	k_{Mono}	Stunden	CH_3CO_3 in Proz.	k_{Mono}	Stunden	CH_3CO_3 in Proz.	k_{Mono}
0·05	96	—	0·30	97	—	0·30	97	—
3·42	39	0·0019	3·37	75	0·00062	3·37	85	0·00032
6·20	19	0·0019	6·30	57	0·00065	6·30	72	0·00035
72	0		11·1	39	0·00062	11·1	58	0·00035
			23·3	14	0·00060	23·3	33	0·00033
			∞	(etwa 0)	—	∞	(etwa 0)	—
k_{Mono} = 0·0019			k_{Mono} = 0·00062			k_{Mono} = 0·00034		

Tabelle 3. 0·02 mol. $NaCH_3CO_3$ in 0·10 mol. $NaOH + x$ mol. $CH_3OH . pa_H$ = etwa 13·7.

Molarität von CH_3OH: 0			0·4		
Stunden	CH_3CO_3 in Prozent	k_{Mono}	Stunden	CH_3CO_3 in Prozent	k_{Mono}
0·10	95	—	0·10	97	—
1·10	68	0·0025	0·62	87	0·0017
2·18	47	0·0023	1·48	72	0·0016
4·32	23	0·0025	3·25	49	0·0016
120	0	—	7·07	21	0·0016
			∞	(etwa 0)	—
k_{Mono} = 0·0024			k_{Mono} = 0·0016		

Molarität von CH_3OH: 2·0			4.0		
Stunden	CH_3CO_3 in Prozent	k_{Mono}	Stunden	CH_3CO_3 in Prozent	k_{Mono}
0·15	98	—	0·17	98	—
4·68	65	0·00072	5·42	75	0·00039
10·2	39	0·00067	11·0	56	0·00038
∞	(etwa 0)	—	∞	(etwa 0)	—
k_{Mono} = 0·00070			k_{Mono} = 0·00039		

Tabelle 4. 0·02 mol. $NaCH_3CO_3$ in 0·0117 mol. $NaHCO_3$ + 0·0317 mol. $Na_2CO_3 + x$ mol. $CH_3OH . pa_H$ = etwa 10·8.

Molarität von CH_3OH: 0			0·1		
Stunden	CH_3CO_3 in Prozent	k_{Mono}	Stunden	CH_3CO_3 in Prozent	k_{Mono}
0·083	89	—	0·067	92	—
0·85	68	0·0025	1·13	68	0·0022
2·03	45	0·0025	∞	(etwa 1)	—
5·43	14	0·0025			
48	0	—			
k_{Mono} = 0·0025			k_{Mono} = 0·0022		

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Molarität von CH_3OH					
0·4			1·2		
Stunden	CH_3CO_3 in Prozent	k_{Mono}	Stunden	CH_3CO_3 in Prozent	k_{Mono} + k_{Bik}
0·092	95	—	0·12	93	—
2·78	53	0·0016	1·67	77	0·0010
∞	(etwa 5)	—	3·20	64	0·0011
			7·12	43	0·0011
			75	15	—
k_{Mono} = 0·0016			k_{Mono} = 0·0010 k_{Bik} = 0·00010		

Tabelle 5. 0·02 mol. $NaCH_3CO_3$ in wässerigem $CH_3OH . pa_H$ = etwa 8·5.

Molarität von CH_3OH								
0			2·0			4·0		
Stunden	CH_3CO_3 in Proz.	k_{Mono}	Stunden	CH_3CO_3 in Proz.	k_{Mono} + k_{Bik}	Stunden	CH_3CO_3 in Proz.	k_{Mono} + k_{Bik}
0·083	98	—	0·10	98	—	0·10	99	—
1·20	65	0·0026	1·53	83	0·0011	2·35	84	0·00083
2·55	41	0·0026	3·98	59	0·0012	5·57	64	0·00095
4·95	16	0·0027	10·1	28	0·0014	10·9	44	0·00112
48	(etwa 0)	—	98	16·5	—	98	31	—
k_{Mono} = 0·0026			k_{Mono} = 0·0011 k_{Bik} = 0·00020			k_{Mono} = 0·00067 k_{Bik} = 0·00030		

Tabelle 6. x mol. $NaHCO_3$ + x mol. Na_2CO_3 in wässerigem $CH_3OH . pa_H$ = etwa 10·3.

0·025 mol. $NaHCO_3$ 0·025 mol. Na_2CO_3						0·05 mol. $NaHCO_3$ 0·05 mol. Na_2CO_3.		
CH_3OH						CH_3OH		
1·0			2·0			2·0		
Stunden	CH_3CO_3 in Proz.	k_{Mono} + k_{Bik}	Stunden	CH_3CO_3 in Proz.	k_{Mono} + k_{Bik}	Stunden	CH_3CO_3 in Proz.	k_{Mono} + k_{Bik}
0·3	1·6	—	3·8	7	0·00098	3·8	5	0·00076
7·3	7	0·0014	7·9	10	0·00088	7·9	9	0·00081
26	9	—	26	16	—	27	14	—
98	9	—	98	16	—	98	15	—
170	8	—	170	16	—	170	15	—
k_{Mono} = 0·0013 k_{Bik} = 0·00012			k_{Mono} = 0·00078 k_{Bik} = 0·00015			k_{Mono} = 0·00070 k_{Bik} = 0·00012		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

0.10 mol. $NaHCO_3$. 0.10 mol. Na_2CO_3					
CH_3OH					
2.0			4.0		
Stunden	CH_3CO_3 in Prozent	$k_{Mono} + k_{Bik}$	Stunden	CH_3CO_3 in Prozent	$k_{Mono} + k_{Bik}$
3.8	4	0.00067	0.3	0.6	—
7.9	7	0.00068	7.3	8	0.00039
27	13	—	27	23	—
98	14	—	98	26	—
170	14	—			
$k_{Mono} = 0.00058$			$k_{Mono} = 0.00029$		
$k_{Bik} = 0.000095$			$k_{Bik} = 0.00010$		

Tabelle 7.
0.0467 mol. $NaHCO_3$ + 0.1267 mol. Na_2CO_3 in wässerigem CH_3OH. pa_H = etwa 10.7.

Molarität von CH_3OH					
2.0			4.0		
Stunden	CH_3CO_3 in Proz.	$k_{Mono} + k_{Bik}$	Stunden	CH_3CO_3 in Proz.	$k_{Mono} + k_{Bik}$
6.1	7	0.00085	6.2	9	0.00052
11.8	10	0.00084	11.9	14	0.00050
26	12	—	26	21	—
146	13	—	146	24	—
$k_{Mono} = 0.00073$			$k_{Mono} = 0.00038$		
$k_{Bik} = 0.00011$			$k_{Bik} = 0.00012$		

Tabelle 8. 0.10 mol. $NaHCO_3$ in wässerigem CH_3OH. pa_H = etwa 8.5.

CH_3OH		
2.0		
Stunden	CH_3CO_3 in Proz.	$k_{Mono} + k_{Bik}$
0.1	1	—
1.1	4	0.0020
2.3	7	0.0018
4.6	10	0.0017
44	15	—
$k_{Mono} = 0.0016$		
$k_{Bik} = 0.00022$		

Versuchen gefundenen Gleichgewichtskonstante berechnen lässt. Im Gleichgewicht sind messbare Mengen von Monomethylkarbonat nur dann vorhanden, wenn die Konzentrationen der Lösungen sowohl an Bikarbonat als auch an Alkohol gross sind.

In den Versuchen, wo der Prozess vollständig verläuft, findet man unter der Bezeichnung k_{Mono}, die Werte von $\frac{1}{t}\log\cdot\frac{a}{a-x}$, die mit Hilfe von Briggschen Logarithmen und mit Minuten als Zeiteinheit berechnet sind, angegeben. In den Versuchen, wo der Prozess nicht vollständig verläuft, findet man unter der Bezeichnung „$k_{Mono} + k_{Bik}$“ die Werte des Ausdruckes für einen von beiden Seiten monomolekular, nicht vollständig verlaufenden Prozess

$$k_{\mathrm{Mono}} + k_{\mathrm{Bik}} = \frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka - (1+K)x}.$$

Zum Schluss möchte ich erwähnen, dass ein einzelner Versuch bei 18° ausgeführt wurde; er ergab praktisch genommen dieselbe Monomethylkarbonatmenge, nämlich 14%, als bei 0°; die ursprüngliche Lösung war 0·10 mol. in bezug auf $NaHCO_3$ und 2·0 mol. in bezug auf CH_3OH.

IV. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante für den Prozess: $CH_3CO_3^- + H_2O = HCO_3^- + CH_3OH$.

Eine Zusammenstellung der Resultate, welche die in Kapitel III beschriebenen Versuche, in denen Gleichgewicht eingetreten war, mit Bezug auf das Gleichgewicht Bikarbonat—Monomethylkarbonat gegeben haben, findet sich in Tabelle 9. Unter der Bezeichnung „CH_3CO_3 in Prozent" steht angegeben, wieviele Molekülprozente von Monomethylkarbonat + Bikarbonat im Gleichgewichtszustande als Monomethylkarbonat zugegen sind. In der letzten Gruppe findet man die Gleichgewichtskonstante

Tabelle 9. Gleichgewicht bei 0°.

Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung Molarität von				CH_3CO_3 in Prozent	$K_{\mathrm{Gleichgewicht}}$
CH_3OH	$NaCH_3CO_3$	$NaHCO_3$	Na_2CO_3		
4·0		0·047	0·127	24	12·5
4.0		0·10	0·10	26	11·3
2·0		0·047	0·127	13	13·6
2·0		0·10	0·10	14	11·9
2·0		0·05	0·05	15	11·5
2·0		0·025	0·025	16	10·3
2·0		0·10		15	11·2
1·0		0·025	0·025	9	10·6
0·1		0·05		<1	
4·0	0·02			31	8·9
2·0	0·02			17	10·3
1·2	0·02	0·012	0·032	10	11·6

$$K_{\mathrm{Gleichgewicht}} = \frac{c_{CH_3OH} \cdot c_{HCO_3^-} \cdot f}{c_{CH_3CO_3^-} \cdot f}$$

für den Prozess:

$$CH_3CO_3^- + H_2O = CH_3OH + HCO_3^-$$

berechnet. Die Aktivitätskoeffizienten heben sich gegenseitig auf. Die Werte kann man als ziemlich konstant betrachten, wenn man von dem Ausnahmewert beim drittletzten Versuch absieht. Dieser niedrige Wert ist dadurch entstanden, dass das Monomethylkarbonatprozent zu

31 statt etwa 25, wie man hätte erwarten sollen, gefunden worden ist. In diesem Versuch, wo in der Lösung nur Bikarbonat und Monomethylkarbonat vorhanden ist, hätte man theoretisch ein pa_H gleich etwa 8·5 erwarten sollen. Aber da die Lösung bei dieser Azidität nur eine geringe Pufferkapazität Wasserstoffionen gegenüber besitzt, ist es nicht ausgeschlossen, dass das pa_H der Lösung bis in die Nähe von pa_H 8 gefallen ist. 5 % des Bikarbonats werden hier als Kohlendioxyd zugegen gewesen sein, und bei der Übersättigung mit Natriumhydroxyd, die unmittelbar bevor der Ausführung der Analyse vorgenommen wird, wird praktisch diese gesamte Kohlendioxydmenge in Monomethylkarbonat umgewandelt worden sein — ein Verhältnis, auf welches ich in einer späteren Arbeit hoffe zurückzukommen. Nimmt man auf die Versuche, bei denen die analytischen Bestimmungen mit grösster Genauigkeit haben vorgenommen werden können, besonders Rücksicht, so hat man

$$K_{\text{Gleichgewicht}} = 12 \text{ (bei } 0^\circ\text{)}.$$

V. Die Berechnung von der Gleichgewichtszusammensetzung von Methylalkohol—Monomethylkarbonat—Kohlendioxyd—Karbonatlösungen.

Hier möchte ich erwähnen wie die Tabelle 1 entstanden ist, die schon in der Übersicht der Resultate besprochen wurde, und die eine Übersicht über die prozentige Verteilung des Totalkohlendioxyds auf $CH_3CO_3^-$, HCH_3CO_3, H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{--} und CO_2 in wässerigen Lösungen von Kohlendioxyd bei verschiedenen Konzentrationen von Methylalkohol und Wasserstoffionen enthält.

Bei der Berechnung (für 0° und $c_{\text{Ion}} = 0$) ist folgende Gleichung angewandt worden

$$c_{CH_3CO_3^-} + c_{HCH_3CO_3} + c_{H_2CO_3} + c_{HCO_3^-} + c_{CO_3^{--}} + c_{CO_2} = 100,$$

die mit Hilfe folgender Massewirkungsgleichungen

$$a_{CH_3OH} \cdot a_{HCO_3^-} = K_{\text{Gleichgewicht}} \cdot a_{CH_3CO_3^-}, \quad K = 12,$$

$$a_{H^+} \cdot a_{CH_3CO_3^-} = K_{HCH_3CO_3^-} \cdot a_{HCH_3CO_3}, \quad K = 10^{-3\cdot7},$$

$$a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-} = K_{H_2CO_3} \cdot a_{H_2CO_3}, \quad K = 10^{-3\cdot7},$$

$$a_{H^+} \cdot a_{CO_3^{--}} = K_{HCO_3^-} \cdot a_{HCO_3^-}, \quad K = 10^{-10\cdot5}$$

und

$$a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-} = K_{CO_2} \cdot a_{CO_2}, \quad K = 10^{-6\cdot65}$$

auf folgende Form gebracht werden kann

$$\%\, CH_3CO_3^- = \frac{100}{1 + \frac{a_{H^+} \cdot f}{K_{HCH_3CO_3}} + \frac{K_{\text{Gleichgewicht}}}{c_{CH_3OH}} \left(1 + \frac{a_{H^+} \cdot f}{K_{CO_2}} + \frac{a_{H^+} \cdot f}{K_{H_2CO_3}} + \frac{K_{HCO_3^-}}{a_{H^+} \cdot f}\right)}.$$

a bedeutet Aktivitäten, und f ist der Aktivitätskoeffizient eines monovalenten Ions.

Wenn erst der Prozentgehalt an Monomethylkarbonationen gefunden ist, kann man den Prozentgehalt der übrigen Komponenten mit Hilfe der obenstehenden Massewirkungsgleichungen berechnen. In den 10 mol. Methylalkohollösungen sind die berechneten Werte nicht ganz genau, indem auf den Einfluss des konzentrierten Lösungsmittels (etwa 30%iger Methylalkohol) keine Rücksicht genommen worden ist.

VI. Über die Bildung von Monoalkylkarbonaten anderer Alkohole.

Einige einzelne Versuche sind ausgeführt worden um zu sehen, ob Natriumbikarbonat auch in wässerigen Lösungen von Äthylalkohol, Traubenzucker oder Rohrzucker teilweise zu Natriummonoalkylkarbonat umgewandelt werden kann.

Mit Äthylalkohol sind folgende Resultate erhalten. Nachdem die beiden Lösungen

0·10 mol. $NaHCO_3$ + 0·10 mol. Na_2CO_3 + 2 mol. C_2H_5OH
0·047 „ $NaHCO_3$ + 0·127 „ Na_2CO_3 + 2 „ C_2H_5OH

bei 0° bis zum Eintreten des Gleichgewichts gestanden hatten, waren in beiden Fällen 8% des Bikarbonats in Monoäthylkarbonat umgewandelt worden. Daraus ergibt sich

$$K_{\text{Gleichgewicht}} = \frac{c_{C_2H_5OH} \cdot c_{HCO_3^-} \cdot f}{c_{C_2H_5CO_3^-} \cdot f} = 23.$$

Sowohl mit Traubenzucker als auch mit Rohrzucker sind nur je ein Gleichgewichtsversuch ausgeführt worden. Die zwei Lösungen

0·063 mol. $NaHCO_3$ + 0·063 mol. Na_2CO_3 + 0·5 mol. Traubenzucker,
0·063 „ $NaHCO_3$ + 0·063 „ Na_2CO_3 + 0·25 „ Rohrzucker

standen 18 Stunden bei etwa 20°; um die Zersetzung von vielleicht gebildetem Monoalkylkarbonat, während des Zentrifugierens herabzusetzen, wurde die Lösung auf 0° abgekühlt, und nachdem sie mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht worden war, wurde sie mit Bariumchlorid gefällt. Im Zentrifugat entstand nach längerem Stehen nur eine äusserst geringe Fällung von Bariumkarbonat, die beim Rohrzuckerversuch einer Umwandlung von 0·9%, beim Traubenzuckerversuch von 0·3% des Bikarbonats in Monoalkylkarbonat entsprach. Die Bestimmung so geringer Mengen von Monoalkylkarbonat, ist indessen sehr unsicher. Die Versuche zeigen also nur, dass nur ganz geringe Mengen von Monoalkylkarbonat selbst in einer etwa 8%igen Zuckerlösung gebildet werden.

VII. Über die Stärke der Monomethylkohlensäure als Säure.

Über die Stärke der Monomethylkohlensäure als Säure liegen keine experimentellen Untersuchungen vor, aber man hat — in Analogie mit anderen Monoalkylestern zweibasischer Säuren — Grund anzunehmen, dass sie sich nicht wesentlich von der der Kohlensäure unterscheidet. Bei solchen zweibasischen Säuren, in denen die Karboxylgruppen einander nicht näher stehen als in Bernsteinsäure, ist die Ionisationskonstante der sauren Methyl- oder Äthylester halb so gross als die erste Ionisationskonstante der zugehörigen Säure, und Wegscheider[1]) hat gezeigt, dass es aus statistischen Gründen so sein muss. In Malonsäure[2]), wo die Karboxylgruppen einander näher stehen, ist die Ionisationskonstante der sauren Ester drei- bis viermal kleiner als die der zugehörigen Säure, und der Monoäthylester der Maleinsäure[2]) ist sogar etwa zehnmal schwächer als Maleinsäure. Von den Ionisationskonstanten anderer Säuren, die in ihren Formeln an Kohlensäure erinnern, z. B. schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure kennt man nur die der Diäthylphosphorsäure[2]) und die der Monoäthylphosphorsäure; letztere lässt sich nämlich aus Carrés[3]) Leitfähigkeitsbestimmungen berechnen. Im Gegensatz zum Verhalten der Carbonsäuren sind die Ionisationskonstanten dieser beiden Äthylphosphorsäuren grösser als die erste Ionisationskonstante der Phosphorsäure; und zwar die der Monoäthylphosphorsäure etwa dreimal, die der Diäthylphosphorsäure neunmal. Es kann also kein Zweifel über die Grössenordnung der Ionisationskonstante der Monomethylkohlensäure herrschen. Vielleicht ist sie etwas grösser, vielleicht etwas kleiner als die erste Ionisationskonstante der Kohlensäure, sie ist daher bei den Berechnungen gleich der ersten Ionisationskonstante der Kohlensäure gesetzt worden, d. h.

$$K_{HCH_3CO_3} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3CO_3^-}}{a_{HCH_3CO_3}} = 10^{\div 3\cdot 7}.$$

Diese Arbeit wurde im „Chemischen Laboratorium der Königl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule“ zu Kopenhagen ausgeführt. Dem Vorstand des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. phil. Niels Bjerrum, möchte ich für Diskussionen, die mir mannigfache Anregungen gegeben haben, meinen besten Dank aussprechen.

---

[1]) Monatsh. f. Chemie **16**, 153 (1895); siehe auch Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 219 (1923).

[2]) Referiert von Scudder: The electrical conductivity and ionization constants of organic compounds (1914).

[3]) Compt. rend. **141**, 764 (1905).

Studien über Monoalkylkarbonate. II.

Über die Bildung von Monoalkylkohlensäuren oder ihrer Salze bei Lösung von Kohlendioxyd in wässerigen Lösungen von Alkoholen bei verschiedenen Aziditätsgraden.

Von

Carl Faurholt.

(Eingegangen am 10. 1. 27.)

Einleitung.

In der vorstehenden Arbeit[1]) sind die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Methylalkohol, Monomethylkarbonat ($CH_3CO_3^-$ und HCH_3CO_3), Karbonat (CO_3^{--}, HCO_3^- und H_2CO_3) und Kohlendioxyd in wässerigen Lösungen von dem verschiedensten Aziditätsgrade geklärt worden. In stark saurer Lösung und in stark alkalischer Lösung ist der Teil des Gesamtkohlendioxyds, welcher als Monomethylkarbonat gegenwärtig ist, äusserst gering; aber in Lösungen mit pa_H-Werten in der Umgebung von acht bis neun — d. h. in Lösungen, worin nur ein geringer Teil des Kohlendioxyds als CO_2 und CO_3^{--} gegenwärtig ist, aber ein bedeutender Teil als HCO_3^- — befinden sich im Gleichgewichte bedeutende Mengen von Monomethylkarbonat, sobald nur die Lösung einige Prozente Methylalkohol enthält. In wässerigen Lösungen von Methylalkohol wird Natriumbikarbonat nach und nach teilweise in Natriummonomethylkarbonat umgewandelt; ebenso wird dieser letzte Stoff in wässerigen Lösungen von Methylalkohol nur teilweise in Natriumbikarbonat umgewandelt. In diesen Zeilen wird vor allem die Bildung von Monoalkylkarbonaten besprochen, welche stattfindet, wenn Kohlendioxyd in wässerige, alkalische Lösungen von Alkoholen eingeleitet wird — eine Bildung, die schon von Siegfried und Howwjanz[2]) wahrgenommen wurde. Es hat sich nun gezeigt, dass beim Einleiten von Kohlendioxyd in den genannten Lösungen primär viel grössere Mengen von Monoalkylkarbonat gebildet werden, als man nach den Gleichgewichtsverhältnissen erwartet.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, vorstehende Arbeit.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 376 (1909).

Aus der früheren Arbeit geht auch hervor, wie schnell die Zersetzung von Monomethylkarbonat — zu Methylalkohol und Bikarbonat oder normales Karbonat — in alkalischer Lösung stattfindet. In dieser Arbeit werden wir sehen, wie schnell Monomethylkarbonat zersetzt wird — zu Methylalkohol und Kohlendioxyd — in saurer Lösung.

Da sich erwiesen hat, dass eine grosse Ähnlichkeit zwischen den Reaktionen von Kohlendioxyd mit Alkoholen und von Kohlendioxyd mit Wasser besteht, so seien die Ergebnisse früherer Untersuchungen über den letztgenannten Prozess kurz wiederholt.

Löst man Kohlendioxyd in Wasser, so wird ein Teil zu Karbonat (H_2CO_3, HCO_3^- und CO_3^{--}) hydratisiert. Der Grad der Hydratation ist stark abhängig von der Azidität der Lösung; in stark saurer Lösung wird nur 0·1 %, in stark alkalischer Lösung wird dagegen praktisch alles hydratisiert. Die Hydratation verläuft sehr schnell, aber doch noch so langsam, dass man die Geschwindigkeit hat messend verfolgen[1] und die Geschwindigkeitskonstanten berechnen können. Es hat sich ergeben, dass die Hydratation über zwei relativ langsam verlaufende Prozesse geht:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3,$$
$$CO_2 + OH^- = HCO_3^-.$$

H_2CO_3, HCO_3^- und CO_3^{--} stellen sich darauf momentan auf das dem Aziditätsgrad der Lösung entsprechende Gleichgewicht ein. Der erste Hydratationsprozess ist in saurer, der zweite dagegen in alkalischer Lösung vorherrschend.

Der Geschwindigkeitsausdruck für den ersten Prozess ist:

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = -k_{CO_2} \cdot c_{CO_2},$$

und für den zweiten:

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = -k_{CO_2 \cdot OH^-} \cdot c_{CO_2} \cdot c_{OH^-},$$

worin k_{CO_2} und $k_{CO_2 \cdot OH^-}$ bei 0° gleich 0·08 bzw. $2{\cdot}5 \cdot 10^{+4}$ sind.

Die eben genannten Geschwindigkeitskonstanten sowohl als die folgenden sind mit Minuten als Einheit und mit Briggschen Logarithmen berechnet.

---

[1]) A. Thiel und R. Strohecker, Ber. **47**, 945 und 1061 (1914); R. Strohecker, Zeitschr. Unters. Nahrungs. u. Gemussm. **31**, 121 (1916); Carl Faurholt, Den kgl. Veterinär- og Landbohöjskoles Aarsskrift, Köbenhavn 1924 (mit deutscher Übersicht) oder Journ. Chimie physique **21**, 400 (1924).

I. Übersicht der Resultate.

a) Leitet man etwas Kohlendioxyd in eine wässerige Lösung von Natriumhydroxyd und Methylalkohol, so ergibt die Analyse, dass die Lösung sowohl Karbonat als auch Monomethylkarbonat enthält. Die Analyse muss sofort nach Darstellung der Lösung ausgeführt werden, da, wie schon erwähnt, Monomethylkarbonat in stark alkalischer Lösung sich langsam aber vollständig in Karbonat und Alkohol umsetzt.

Die Versuche gaben das Resultat, dass das Verhältnis von dem Kohlendioxyd, das zur Bildung von Monoalkylkarbonat verbraucht wurde, zu dem, das in Karbonat übergegangen war, der Alkoholkonzentration proportional, dagegen unabhängig von der Hydroxylionenkonzentration ist. So werden in 1 mol. Methylalkohol 58 % des Kohlendioxyds in Monomethylkarbonat und die restierenden 42 % in Karbonat umgewandelt, unabhängig davon, ob die Lösung 0·1 mol. oder 1·0 mol. an Natriumhydroxyd ist. Die Erklärung dieses beim ersten Anblick vielleicht etwas sonderbar aussehenden Resultates kann sicher dadurch gegeben werden, dass Kohlendioxyd in alkalischer Lösung sich nicht oder kaum mit dem Alkohol selbst, sondern mit den Methylationen verbindet:

$$CO_2 + CH_3O^- = CH_3CO_3^-.$$

Bei der Betrachtung der Hydrolysenkonstante der Methylate ergibt sich nämlich:

$$K_{CH_3O^-} = \frac{c_{OH^-} \cdot c_{CH_3OH}}{c_{CH_3O^-}},$$

dass das Verhältnis zwischen Methylation und Hydroxylion — also den beiden Verbindungen, die sich nach obenstehendem des Kohlendioxyds zu bemächtigen suchen — unabhängig von der Hydroxylionenkonzentration, aber proportional mit der Alkoholkonzentration ist.

Von den oben erwähnten Versuchen ausgehend, ist die Geschwindigkeitskonstante, $k_{CO_2 \cdot CH_3O^-}$, für die Bildung von Monomethylkarbonat aus Kohlendioxyd und Methylation nach dem Prozess:

$$CH_3O^- + CO_2 = CH_3CO_3^-,$$

zu etwa $5 \cdot 10^{+5}$ bei 0° berechnet worden; mit Hilfe dieser Geschwindigkeitskonstante in Verbindung mit der Gleichgewichtskonstante des Prozesses ergab sich dann die Geschwindigkeitskonstante, $k_{CH_3CO_3^-}$, des reziproken Prozesses — d. h. der Zersetzung von dem Monomethylkarbonation zu Kohlendioxyd und Methylation — zu 0·0024.

b) Beim Einleiten von Kohlendioxyd in alkalische Lösungen von Äthylalkohol und von Rohrzucker werden auch primär grosse Mengen

von Monoalkylkarbonaten gebildet. Die Versuche sind in ähnlicher Weise wie beim Methylalkohol ausgeführt und berechnet worden.

c) Wie erwähnt, geht die Hydratation des Kohlendioxyds in saurer Lösung nach der Gleichung „$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$" vor sich, und es hat sich ergeben, dass die Bildung von Monomethylkarbonat in saurer Lösung nach einem analogen Prozess, nämlich

$$CO_2 + CH_3OH = H.CH_3CO_3,$$

stattfindet. Direkte Messungen der Geschwindigkeit des Prozesses sind nicht vorgenommen worden; aber aus Versuchen über die Geschwindigkeit bei dem umgekehrten Prozess — die Zersetzung der Monomethylkohlensäure zu Alkohol und Kohlendioxyd — findet man die Geschwindigkeitskonstante, $k_{HCH_3CO_3}$, für die Zersetzung der Monomethylkohlensäure gleich 90 bei 0°, und mit Hilfe dieses Wertes in Verbindung mit der Gleichgewichtskonstante des Prozesses ist die Geschwindigkeitskonstante, $k_{CO_2 \cdot CH_3OH}$, für die Addition des Kohlendioxyds an den Alkohol zu $8{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$ berechnet worden.

Als Beispiel der schnellen Zersetzung der Monomethylkohlensäure sei nur erwähnt, dass in einem Puffergemisch von 0° mit $pa_H = 3{\cdot}7$ — bei dieser Azidität ist etwa die Hälfte des Monomethylkarbonats als freie Säure, die andere Hälfte als Ion zugegen — 80% des Monomethylkarbonats innerhalb einer Sekunde in Kohlendioxyd und Alkohol gespalten sind.

d) Die Geschwindigkeitskonstanten der Addition von Kohlendioxyd an Alkohole und Alkoholationen sowie die früher gefundenen Geschwindigkeitskonstanten der Addition von Kohlendioxyd an Wasser, Hydroxylion, Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin und die basische Modifikation des Glykokolls sind zusammengestellt, und ihre Werte sind verglichen mit der Fähigkeit, womit die genannten Substanzen Wasserstoffionen zu binden vermögen.

e) Dass in alkalischer Lösung ein Teil des Kohlendioxyds an Methylationen unter Bildung von Monomethylkarbonat gebunden wird, trotzdem die Hydroxylionen mit ausserordentlich grosser Geschwindigkeit Kohlendioxyd in Karbonat umzuwandeln suchen — bei 0° werden 90% des Kohlendioxyds in einer 1 mol. Natriumhydroxydlösung, die kein Methylalkohol enthält, schon im Verlauf von 1/400 Sekunde in Karbonat übergegangen sein — deutet darauf hin, dass die Methylationkonzentration in alkalischer Lösung bedeutend grösser sein muss, als wohl allgemein angenommen wird.

Überlegungen, einerseits über die wahrscheinliche Grösse des Verhältnisses der Ionisationskonstante des Methylalkohols in absolutem

Methylalkohol und in wässeriger Lösung, andererseits über die wahrscheinliche Grösse des Verhältnisses der Ionisationskonstanten in wässeriger Lösung von Wasser und von Methylalkohol, der als saurer Methylester des Wassers aufgefasst werden kann, wie auch Versuche über die Löslichkeit von Calciumhydroxyd in reinem Wasser und in 1 mol. Methylalkohol haben zu der Annahme geführt, dass die Hydrolysenkonstante der Methylate bei gewöhnlicher Temperatur einen Wert in der Nähe von 16 besitzt.

Zum Vergleich sei erwähnt, dass die Hydrolysenkonstante von Rohrzucker-Saccharat nach Messungen von Thorvald Madsen bei 0° gleich 0·035 ist.

II. Über die Bildung von Monomethylkarbonat aus Kohlendioxyd in alkalischen Lösungen von Methylalkohol und über die Reaktion $CH_3O^- + CO_2 \rightleftarrows CH_3CO_3^-$.

Leitet man Kohlendioxyd in eine wässerige Lösung, die Methylalkohol und Natriumhydroxyd enthält, so ist die Möglichkeit vorhanden, dass Kohlendioxyd einerseits mit Hydroxylionen andererseits mit Methylalkohol reagiert und Karbonat, bzw. Monomethylkarbonat bildet. In welchem Mengenverhältnis diese Verbindungen entstehen, ist von dem Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit der beiden Reaktionen abhängig. Da die Geschwindigkeit der Addition von Kohlendioxyd und Hydroxylionen bekannt ist, wird man die Frage nach der Geschwindigkeit der Bildung von Monomethylkarbonat aus Kohlendioxyd und alkalischem Methylalkohol beantworten können, wenn man unmittelbar nach dem Einleiten von Kohlendioxyd in eine wässerige Lösung von Natriumhydroxyd und Methylalkohol das Verhältnis zwischen dem gebildeten Monomethylkarbonat und Karbonat bestimmt. Die analytische Bestimmung muss natürlich unmittelbar nach Darstellung der Lösung ausgeführt werden, da Monomethylkarbonat in solch stark alkalischer Lösung nach und nach vollkommen zersetzt wird.

In Tabelle 1 findet man die Resultate solcher Versuche angegeben. Es wurde entweder reines Kohlendioxyd oder atmosphärische Luft mit 2% Kohlendioxyd 2 bis 8 Minuten lang in 150 cm^3 einer wässerigen Lösung von Natriumhydroxyd und Methylalkohol eingeleitet. Die Lösung wurde gleich darauf analysiert, und zwar wurde die Menge an absorbiertem Kohlendioxyd und der Teil davon, der in Monomethylkarbonat übergegangen war, bestimmt. In den für diese Versuche angewandten Lösungen, wird Monomethylkarbonat relativ langsam in Karbonat umgewandelt. Im Verlaufe von 10 Minuten — etwa die Zeit, die ein Ver-

such in Anspruch nimmt — geht der Prozentgehalt an Monomethylkarbonat höchstens um 2 bis 3 Einheiten zurück; für diese Zersetzung kann man eine Korrektion einführen.

Tabelle 1. Gasförmiges Kohlendioxyd + $NaOH$-CH_3OH. 0°.

Angewandtes Gasgemisch			Angewandte Lösung. Molarität von		Mol CO_2 absorbiert pro Liter	CH_3CO_3 in Prozent	Konstante
Zusammensetzung in Prozent	Durchleitete Anzahl Liter	Durchleitungszeit in Minuten	$NaOH$	CH_3OH			
100	0·12	2	0·2	4·0	0·048	88	1·8
2	5	8	0·2	4·0	0·017	88	1·8
2	4	7	0·5	1·6	0·014	69	1·4
2	4	5	1·0	1·0	0·012	54	1·2
2	4	6	0·1	1·0	0·009	58	1·4

Aus der Tabelle geht hervor, dass grosse Mengen von Monomethylkarbonat gebildet werden. Aus den beiden letzten Versuchen ist deutlich zu ersehen, dass der Prozentgehalt an Monomethylkarbonat von der Hydroxylionenkonzentration unabhängig ist. Die beiden letzten Versuche, in Verbindung mit den übrigen zeigen, dass die Alkoholkonzentration der massgebende Faktor ist. Die Versuchsergebnisse kann man durch die Annahme erklären, dass Kohlendioxyd nicht durch Methylalkohol sondern durch Methylationen addiert wird

$$CH_3O^- + CO_2 = CH_3CO_3^-.$$

Dieser Reaktion entspricht der folgende Ausdruck für die Geschwindigkeit:

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = - k_{CO_2 \cdot CH_3O^-} \cdot c_{CH_3O^-} \cdot c_{CO_2}.$$

Da man annehmen muss, dass der Prozess

$$CH_3OH + OH^- = CH_3O^- + H_2O,$$

wie andere Neutralisationsprozesse momentan verläuft, kann man mit Hilfe der Hydrolysenkonstante des Methylats:

$$K_{CH_3O^-} = \frac{c_{CH_3OH} \cdot c_{OH^-}}{c_{CH_3O^-}}$$

den Geschwindigkeitsausdruck umformen zu

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = - \frac{k_{CO_2 \cdot CH_3O^-}}{K_{CH_3O^-}} \cdot c_{CH_3OH} \cdot c_{OH^-} \cdot c_{CO_2}.$$

Die Konstante $\frac{k_{CO_2 \cdot CH_3O^-}}{K_{CH_3O^-}}$ ist also als Geschwindigkeitskonstante des Prozesses „$CO_2 + CH_3OH + OH^- = CH_3CO_3^- + H_2O$“ aufzufassen.

Da die Addition von Kohlendioxyd an Hydroxylionen nach folgendem Ausdruck verläuft:

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = -k_{CO_2 \cdot OH^-} \cdot c_{CO_2} \cdot c_{OH^-},$$

ergibt sich für das Verhältnis zwischen dem Prozentgehalt an Monomethylkarbonat und dem an Karbonat:

$$\frac{\%\ \text{Monomethylkarbonat}}{\%\ \text{Karbonat}} = \frac{k_{CO_2 \cdot CH_3O^-} \cdot c_{CH_3OH} \cdot c_{OH^-}}{K_{CH_3O^-} \cdot k_{CO_2 \cdot OH^-} \cdot c_{OH^-}}.$$

Da die Hydroxylionenkonzentration sich aus dem Ausdruck heraushebt, wird die Alkoholkonzentration der einzig massgebende Faktor zwischen dem Verhältnis beider Prozentgehalte. Der Bruch

$$\frac{\%\ \text{Monomethylkarbonat}}{\%\ \text{Karbonat} \cdot c_{CH_3OH}}$$

muss also eine Konstante sein, deren Wert in der letzten Kolonne der Tabelle angeführt steht. Unter den gegebenen Bedingungen muss man die Werte als einigermassen konstant betrachten. Die beiden ersten Werte sind etwas grösser als die übrigen; doch kann man diese Abweichungen leicht durch experimentelle Fehler erklären. Auf Grund der hohen Monomethylkarbonatprozente wird nämlich ein kleiner Fehler des Prozentgehalts einen grossen Ausschlag im Wert des Bruches geben. Nimmt man einen Fehler von drei Prozenteinheiten an, so verändert sich der Wert 1·8 zu 1·4; nimmt man 1·3 als Mittelwert an, so erhält man:

$$\frac{k_{CO_2 \cdot CH_3O^-}}{K_{CH_3O^-}} = 10^{+4 \cdot 50} = 3 \cdot 16 \cdot 10^{+4},$$

indem $k_{CO_2 \cdot OH^-}$ gleich $10^{+4 \cdot 39} = 2 \cdot 5 \cdot 10^{+4}$ ist.

Mit Sicherheit kennt man nicht den Wert von $K_{CH_3O^-}$; aber manches spricht dafür, dass er bei 18° in der Nähe von $10^{+1 \cdot 2}$ liegt, worüber auf S. 102 genauer berichtet werden wird. Mit diesem Wert berechnet man, dass

$$k_{CO_2 \cdot CH_3O^-} = 10^{+5 \cdot 70} = 5 \cdot 10^{+5}.$$

Allem Anschein nach verläuft also die Addition von Kohlendioxyd an Methylation etwa zwanzigmal schneller als an Hydroxylion; letztere Addition verläuft schon ungeheuer schnell.

Die Konstante $\frac{k_{CO_2 \cdot CH_3O^-}}{K_{CH_3O^-}}$ kann — wie auf S. 90 erwähnt — als Geschwindigkeitskonstante des Prozesses

$$CO_2 + CH_3OH + OH^- = CH_3CO_3^- + H_2O$$

aufgefasst werden, und da wir die Gleichgewichtskonstante dieses Prozesses berechnen können, ist es möglich den Wert der Geschwindigkeitskonstante des reziproken Prozesses, nämlich der Zersetzung von Monomethylkarbonationen in Methylationen und Kohlendioxyd zu bestimmen, dem der Ausdruck

$$\frac{dc_{CH_3CO_3^-}}{dt} = -k_{CH_3CO_3^-} \cdot c_{CH_3CO_3^-}$$

für die Geschwindigkeit entspricht. Man hat

$$\frac{a_{CH_3OH} \cdot a_{CO_2} \cdot a_{OH^-}}{a_{CH_3CO_3^-}} = 10^{-7.12} = \frac{k_{CH_3CO_3^-} \cdot K_{CH_3O^-}}{k_{CO_2 \cdot CH_3O^-}},$$

woraus sich ergibt $k_{CH_3CO_3^-} = 10^{-2.62} = 0.0024$.

Den Wert $10^{-7.12}$ der eben genannten Gleichgewichtskonstante erhält man beim Multiplizieren folgender drei Massenwirkungsgleichungen

$$a_{CH_3OH} \cdot a_{HCO_3^-} = K_{\text{Gleichgewicht}} \cdot a_{CH_3CO_3^-},$$

$$a_{CO_2} \cdot K_{CO_2} = a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}$$

und $$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_{H_2O},$$

worin die Konstanten gleich 12, $10^{-6.65}$ bzw. $10^{-14.85}$ sind.

Die Versuche haben uns gezeigt, dass der Teil des Kohlendioxyds, der beim Auflösen von Kohlendioxyd in einer Lösung von Methylalkohol, die auch Natriumhydroxyd enthält, in Monomethylkarbonat übergeführt wird, unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration, dagegen abhängig von der Alkoholkonzentration ist. In 1 mol. Methylalkohol werden 55 % Monomethylkarbonat gebildet, und diesen Prozentgehalt wird man sicher auch finden, wenn pa_H in der Flüssigkeit bis in die Nähe von 10 sinkt. Bei $pa_H < 10$ sind die Verhältnisse jedoch nicht so einfach, da die beiden Prozesse:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3 \quad \text{und} \quad CO_2 + CH_3OH = HCH_3CO_3$$

anfangen sich geltend zu machen.

Bei $pa_H >$ etwa 10 bilden sich also stets 55 % Monomethylkarbonat und 45 % Karbonat, die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen sind aber von sehr verschiedener Grössenordnung. Z. B. bei $pa_H = 11$ ist sowohl die Hydroxylion- als auch die Methylatkonzentration etwa 10^3 mal kleiner als bei $pa_H = 14$, und deshalb muss die Umwandlung des Kohlendioxyds in Monomethylkarbonat und Karbonat etwa 10^3 mal so lange Zeit nehmen als bei $pa_H = 14$. In beiden Fällen handelt es sich jedoch um sehr kleine Zeiten; man kann berechnen, dass bei $pa_H = 14$ 99 % des Kohlendioxyds schon im Verlauf von etwa $1/100$ Sekunden, bei $pa_H = 11$ im Verlauf von 10 Sekunden verbraucht sind.

III. Über die Bildung von Monoalkylkarbonaten aus Kohlendioxyd in alkalischen Lösungen anderer Alkohole.

Mit Äthylalkohol sind zwei Versuche bei 0° ausgeführt worden. Beim Einleiten von 2%igem Kohlendioxyd in die Lösungen

$$0{\cdot}2 \text{ mol. } NaOH + 4 \text{ mol. } C_2H_5OH,$$
$$0{\cdot}2 \;\text{„}\; NaOH + 2{\cdot}4 \;\text{„}\; C_2H_5OH$$

wurden 63 bzw. 44% von dem absorbierten Kohlendioxyd in Monoäthylkarbonat umgewandelt. Diese Versuche geben bei einer Berechnung, die in derselben Weise wie bei Monomethylkarbonat vorgenommen ist, folgende Resultate:

$$\frac{k_{CO_2\cdot C_2H_5O^-}}{K_{C_2H_5O^-}} = 10^{+4{\cdot}07} = 1{\cdot}18\cdot 10^{+4}$$

und $$k_{C_2H_5CO_3^-} = 10^{-2{\cdot}77} = 0{\cdot}0017.$$

Setzt man den Wert für $K_{C_2H_5O^-}$ gleich dem Wert für $K_{CH_3O^-}$, d. h. gleich $10^{+1{\cdot}2}$, so ergibt sich

$$k_{CO_2\cdot C_2H_5O^-} = 10^{+5{\cdot}27} = 1{\cdot}9\cdot 10^{+5}.$$

Die Addition von Kohlendioxyd an das Äthylation verläuft also wahrscheinlich etwa zweimal so langsam als die Addition an das Methylation.

Mit Rohrzucker ist auch ein Versuch bei 0° angeführt worden. In 150 cm³ einer Lösung von 0·10 mol. $NaOH$ + 0·25 mol. Rohrzucker wurden im Verlaufe von 6 bis 7 Minuten 4 Liter 2%iges Kohlendioxyd eingeleitet. Die Analyse zeigte, dass 55% des absorbierten Kohlendioxyds in Monoalkylkarbonat umgewandelt worden waren:

$$\underset{\text{Saccharation}}{C_{12}H_{21}O_{11}^-} + CO_2 = \underset{\text{Saccharosekarbonation}}{C_{12}H_{21}O_{10}\cdot CO_3^-}.$$

Diesem Prozess entspricht der Ausdruck für die Geschwindigkeit

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = -\,k_{CO_2\cdot\text{Saccharation}}\cdot c_{\text{Saccharation}}\cdot c_{CO_2},$$

und aus dem oben erwähnten Versuch kann die Geschwindigkeitskonstante in diesem Ausdruck berechnet werden.

Aus den Messungen der Hydrolysenkonstante von Natriumsaccharat bei 10·5° von Thorvald Madsen[1]), in Verbindung mit der Wärmetönung der Hydrolyse ist es möglich, die Hydrolysenkonstante auch bei 0° zu berechnen, und mit Hilfe dieser Konstante kann man weiterhin die Konzentration der Saccharationen in der angewandten Natriumhydroxyd-Rohrzuckerlösung berechnen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 290 (1901).

Für 0° findet man

$$K_{\text{Saccharation}} = \frac{a_{OH^-} \cdot a_{\text{Rohrzucker}}}{a_{\text{Saccharation}}} = 10^{-1.45}$$

und

$$K_{\text{Rohrzucker}} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{\text{Saccharation}}}{a_{\text{Rohrzucker}}} = 10^{-13.4}.$$

Berücksichtigt man weiterhin die kleinen Änderungen in den Konzentrationen von Natriumhydroxyd und Rohrzucker, die während des Versuches infolge der Absorption von Kohlendioxyd eintreten, so hat die angewandte Lösung im Mittel die folgende Zusammensetzung gehabt:

$$c_{\text{Rohrzucker}} = 0{\cdot}170, \quad c_{\text{Saccharation}} = 0{\cdot}078 \quad \text{und} \quad c_{OH^-} = 0{\cdot}016.$$

In Analogie mit den Verhältnissen bei Methylalkohol erhält man also:

$$\frac{\%\ \text{Saccharosekarbonat}}{\%\ \text{Karbonat}} = \frac{k_{CO_2 \cdot \text{Saccharation}} \cdot c_{\text{Saccharation}}}{k_{CO_2 \cdot OH^-} \cdot c_{OH^-}}$$

und weiterhin $k_{CO_2 \cdot \text{Saccharation}} = 10^{+3.8}$.

Die Addition von Kohlendioxyd an das Saccharation verläuft also viermal so langsam als die Addition an das Hydroxylion und wahrscheinlich etwa 80 mal so langsam als die Addition an das Methylation.

IV. Über die Geschwindigkeit der Zersetzung von Monomethylkarbonat in sauren Lösungen und über die Reaktion $CH_3OH + CO_2 \rightleftarrows HCH_3CO_3$.

In diesem Kapitel seien die Versuchsergebnisse über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Monomethylkarbonats in Lösungen von $pa_H < 8$ mitgeteilt und diskutiert.

In Lösungen von $pa_H < 5$ wird das zersetzte Monomethylkarbonat als Kohlendioxyd und Methylalkohol und in Lösungen von $pa_H = 8$ als Bikarbonat und Methylalkohol im Gleichgewicht zugegen sein; zwischen pa_H 5 und 8 werden die Konzentrationen von Kohlendioxyd und Bikarbonat von der gleichen Grössenordnung sein. Die Zersetzung von Monomethylkarbonat wird in Lösungen von $pa_H < 5$ praktisch vollständig verlaufen. Bei $pa_H > 5$ wird die Zersetzung ebenfalls als praktisch vollständig betrachtet werden können, wenn die Methylalkoholmolarität 0·2 nicht überschreitet, dagegen werden z. B. bei $pa_H = 8$ und einer Methylalkoholmolarität 1·0 etwa 10 % des Monomethylkarbonats unzersetzt verbleiben. Dies geht alles aus der vorhergehenden Arbeit hervor. In allen ausgeführten Versuchen übersteigt die Methylalkoholmolarität indessen nicht 0·02, und wir können deshalb den Zersetzungsprozess als praktisch vollständig verlaufend ansehen.

Die Versuche sind in folgender Weise ausgeführt. Unmittelbar vor Beginn der Versuche wurde eine 0·04 mol. Lösung von Natriummonomethylkarbonat, die ausserdem etwa 0·01 mol. mit Bezug auf Natriumhydroxyd war, dargestellt. Es wurden 50 cm³ von dieser relativ beständigen Lösung in einem 500 cm³ Pulverglas abgemessen, worauf 50 cm³ irgend einer sauren Lösung zugegeben wurden. Nach Verlauf von 1 oder 2 usw. Sekunden wurden die Lösungen mit einer passenden Menge Natriumhydroxyd alkalisch gemacht. Die Lösung wurde ausserdem durch Zugabe von Methylalkohol, bis dass sie 2 mol. war, stabilisiert. Nunmehr wurde die Bestimmung von Karbonat und Monomethylkarbonat in der schon beschriebenen Weise mit Hilfe von Bariumchlorid durchgeführt. Die gefundenen Prozente an Monomethylkarbonat, die wie in Kapitel VI erwähnt um 0 bis 2 Einheiten zu gross sind, sind ausserdem für diesen Fehler korrigiert. Die Versuche sind bei 0° ausgeführt. Die Resultate findet man in Tabelle 2.

In der ersten Kolonne sind die angewandten Puffergemische aufgezeichnet; in der zweiten und dritten Kolonne findet man die Zusammensetzung, die die Puffergemische nach Verdünnen der angewandten 50 cm³ mit dem gleichen Volumen Wasser erhalten, und in der vierten Kolonne das zugehörige pa_H. In dem Augenblick des Mischens der Pufferlösungen mit der Natriummonomethylkarbonatlösung wird indessen etwas Säure verbraucht, da die Lösung 0·01 mol. mit Bezug auf Natriumhydroxyd ist; das pa_H der Lösung steigt zu dem Wert, der in der Tabelle mit pa_H (Anfang) bezeichnet ist, und ein weiteres, geringes Ansteigen des pa_H wird durch die Bildung nichtionisierter Säure durch Vereinigung von Monomethylkarbonationen mit Wasserstoffionen verursacht; dieses Verhalten haben wir jedoch nicht mit in Betracht gezogen. pa_H (Schluss) gibt den Wert an, den die Lösung nach Eintreten des Gleichgewichts hat. Der Unterschied zwischen pa_H (Anfang) und pa_H (Schluss) ist nicht grösser, als dass man die pa_H-Werte während des Versuchs als einigermassen konstant betrachten kann.

Aus der Tabelle ersieht man, dass die Zersetzung in salzsaurer Lösung so schnell vor sich geht, dass nach Verlauf einer Sekunde keine messbare Menge Monomethylkarbonat mehr vorhanden ist. Von $pa_H = 3·35$ ab wird die Zersetzungsgeschwindigkeit messbar, und mit zunehmendem pa_H verläuft die Zersetzung langsamer. Die Geschwindigkeitskonstanten zeigen, dass die Zersetzung nach dem Geschwindigkeitsausdruck eines monomolekularen Prozesses verläuft, wenn für ein konstantes pa_H gesorgt wird. Wenn man auch auf die Versuche, die

Tabelle 2.

50 cm³ 0·04 mol. $NaCH_3CO_3$ + 50 cm³ eines sauren Puffergemisches. 0°.

Puffergemisch	Molarität von Säure	Molarität von Salz	pa_H	Zeit	Prozent CH_3CO_3 zurück	pa_H (Anfang)	pa_H (Schluss)	k exp.	Berechnete Werte $k_{Säure}$	Berechnete Werte k_{Ion}	Berechnete Werte k
HCl	0·05	0	1·4	1 Sek.	< 1						
$HCOOH + HCOONa$	0·50	0·25	3·35	1 Sek.	3·6	3·36	3·41	86	52		52
	0·25	0·25	3·65	1 „	17	3·67	3·74	47	35		35
				2 „	6			36			
	0·125	0·25	3·95	1 „	39	3·98	4·09	24	21		21
				2 „	26			17			
$CH_3COOH + CH_3COONa$	0·25	0·25	4·74	3 Sek.	56	4·76	4·83	5·1	4·6		4·6
				5 „	40			4·8			
	0·125	0·25	5·04	5 „	61	5·07	5·18	2·3	2·3		2·3
				10 „	42			2·3			
$KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	0·033	0·033	7·01	6 Min.	68	7·14	7·25	0·028	0·022	0·0024	0·024
				12 „	49			0·026			
	0·0083	0·058	7·82	22·5 „	82	8·3	8·3	0·0039	0·0016	0·0024	0·0040
				40 „	68			0·0041			

sich nur über eine Sekunde erstrecken, keinen grossen Wert legen kann, so setzt doch ein Anwachsen des pa_H um 0·3 Einheiten, d. h. eine Halbierung der Wasserstoffionenaktivität, in der Regel die Zersetzungsgeschwindigkeit auf die Hälfte herab. Erst bei $pa_H > 7$ versagt diese Proportionalität.

Die Versuche lassen sich durch die Annahme erklären, dass es die freie Monomethylkohlensäure ist, die zersetzt wird; sie haben jedoch in der Frage, ob das primäre Zersetzungsprodukt Kohlendioxyd oder Kohlensäure ist, keine Aufklärung geben können, da die angewandte Analysenmethode nur erlaubt zwischen Monomethylkarbonat ($HCH_3CO_3 + CH_3CO_3^-$) einerseits und Karbonat ($H_2CO_3 + HCO_3^-$) + Kohlendioxyd andererseits zu unterscheiden. Da alle Analogien aber für die Annahme, dass es Kohlendioxyd ist, sprechen, schreiben wir:

$$HCH_3CO_3 = CO_2 + CH_3OH.$$

Von $pa_H > 7$ ab ist dieser Prozess doch nicht allein massgebend, indem der Prozess „$CH_3CO_3^- = CO_2 + CH_3O^-$“ anfängt sich merkbar geltend zu machen.

Setzt man: $$\frac{dc_{HCH_3CO_3}}{dt} = - k_{HCH_3CO_3} \cdot c_{HCH_3CO_3},$$

so erhält man für die Zersetzung des Monomethylkarbonats bei $pa_H < 7$:

$$\frac{dc_{\mathrm{Mono}}}{dt} = - k_{HCH_3CO_3} \cdot c_{HCH_3CO_3}.$$

Dieser Ausdruck lässt sich mit Hilfe von

$$c_{\mathrm{Mono}} = c_{CH_3CO_3^-} + c_{HCH_3CO_3}$$

und

$$\frac{a_{H^+} \cdot c_{CH_3CO_3^-} \cdot f}{c_{HCH_3CO_3}} = K_{HCH_3CO_3},$$

zu

$$\frac{dc_{\mathrm{Mono}}}{dt} = - \frac{k_{HCH_3CO_3}}{1 + \frac{K_{HCH_3CO_3}}{a_{H^+} \cdot f}} \cdot c_{\mathrm{Mono}}$$

umformen.

Nach diesem Geschwindigkeitsausdruck soll die Zersetzung wie ein monomolekularer Prozess verlaufen, wenn für eine konstante Wasserstoffionenaktivität gesorgt wird.

Den sichersten Wert für $k_{HCH_3CO_3}$ erhält man zweifelsohne aus dem Versuch mit 0·125 mol. Essigsäure — 0·25 mol. Natriumacetat. In den Lösungen grösserer Azidität sind die Zeiten so klein, dass man die Versuche nicht mit demselben Grad von Genauigkeit hat ausführen können, und in Lösungen geringerer Azidität ist die Zersetzung des Monomethylkarbonats nicht nur der freien Monomethylkohlensäure son-

dern auch zu einem geringen Teil den Monomethylkarbonationen zuzuschreiben. Setzt man für $K_{HCH_3CO_3}$, wie schon früher erwähnt, $10^{-3.70}$, und für $\log f - 0.3\sqrt[3]{c_{Ion}}$, und benutzt man als Mittelwert für pa_H 5·10, so erhält man $k_{HCH_3CO_3} = 90$ (0°, Minuten).

Mit Hilfe dieses Wertes lässt sich die Grösse der Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Werten von pa_H berechnen, wenn die Zersetzung ausschliesslich durch eine Spaltung der freien Säure vor sich geht. Wir haben dann:

$$k_{\text{Säure}} = \frac{k_{HCH_3CO_3}}{1 + \frac{K_{HCH_3CO_3}}{a_{H^+} \cdot f}}.$$

Die berechneten Werte für $k_{\text{Säure}}$ sind in der drittletzten Kolonne von Tabelle 2 aufgezeichnet. Bei der Berechnung sind folgende pa_H-Werte angewandt worden: 3·38; 3·70; 4·02; 4·78; 5·10; 7·17; 8·3. Bei $pa_H < 7.17$ ist die Zersetzungsgeschwindigkeit der Monomethylkarbonationen äusserst klein im Vergleich zu der Geschwindigkeit, womit die Säure gespalten wird; bei $pa_H = 7.17$ und 8·3 muss aber die Zersetzung der Monomethylkarbonationen mit in Betracht gezogen werden. Da das Monomethylkarbonat hier praktisch ausschliesslich als Ion — höchstens $^1/_{1000}$ ist als freie Säure anwesend — zugegen sein wird, wird die Geschwindigkeitskonstante, k_{Ion}, für die Zersetzung der Monomethylkarbonationen in Kohlendioxyd und Methylationen gleich 0·0024 sein (siehe Kapitel II). Bei Addition von $k_{\text{Säure}}$ und k_{Ion} erhält man dann die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung von Monomethylkarbonat. Die Übereinstimmung der experimentell gefundenen mit den berechneten Werten muss man als sehr gut ansehen.

Mit Hilfe des Wertes für $k_{HCH_3CO_3}$ und des Wertes für die Gleichgewichtskonstante des Prozesses „$HCH_3CO_3 = CO_2 + CH_3OH$" kann man die Geschwindigkeitskonstante des reziproken Prozesses, $k_{CO_2 \cdot CH_3OH}$, nämlich der Addition von Kohlendioxyd und Methylalkohol, berechnen

$$\frac{a_{HCH_3CO_3}}{a_{CO_2} \cdot a_{CH_3OH}} = 10^{-4.03} = \frac{k_{CO_2 \cdot CH_3OH}}{k_{HCH_3CO_3}}$$

d. h. $$k_{CO_2 \cdot CH_3OH} = 10^{-2.08}.$$

Den Wert $10^{-4.03}$ der eben genannten Gleichgewichtskonstante erhält man beim Multiplizieren folgender drei Massenwirkungsgleichungen

$$a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-} = K_{CO_2} \cdot a_{CO_2},$$

$$a_{HCH_3CO_3} \cdot K_{HCH_3CO_3} = a_{H^+} \cdot a_{CH_3CO_3^-}$$

und $$a_{CH_3CO_3^-} \cdot K_{\text{Gleichgewicht}} = a_{CH_3OH} \cdot a_{HCO_3^-},$$

worin die Konstanten gleich $10^{-6.65}$, $10^{-3.7}$ bzw. 12 sind.

V. Über die Geschwindigkeiten, womit Kohlendioxyd sich an verschiedene Stoffe addiert.

In Tabelle 3 sind die Geschwindigkeitskonstanten der oben besprochenen Prozesse — nämlich die Addition von Kohlendioxyd an Alkohole und Alkoholationen — sowie die Geschwindigkeitskonstanten der Addition von Kohlendioxyd an Wasser, Hydroxylion, Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin und die basische Modifikation des Glykokolls unter Bildung von Karbaminaten[1]) zusammengestellt. In den beiden Kolonnen, die unmittelbar links von den Reaktionsformeln stehen, findet man die Geschwindigkeitskonstanten der von links nach rechts verlaufenden Prozesse und in den Kolonnen auf der rechten Seite die der reziproken Prozesse.

Da in den erwähnten Verbindungen das Kohlenstoffatom an dasselbe Atom — in Wasser, Hydroxylion, Alkohol und Alkoholation an das Sauerstoffatom, in Ammoniak und Aminen an das Stickstoffatom — wie die Wasserstoffionen gebunden wird, so wäre eine Relation zwischen den Geschwindigkeiten der Addition des Kohlendioxyds an die erwähnten Verbindungen einerseits und der Fähigkeit derselben Verbindungen Wasserstoffionen zu binden andererseits denkbar. Die Gleichgewichtskonstanten der folgenden Prozesse, in denen H_3O^+ das hydratisierte Wasserstoffion bezeichnet, stehen deshalb in Tabelle 3, in den beiden ersten Kolonnen, angeführt:

$$H_2O + H_3O^+ = H_3O^+ + H_2O$$
$$OH^- + H_3O^+ = H_2O + H_2O$$
$$CH_3OH + H_3O^+ = CH_3OH_2^+ + H_2O$$
$$CH_3O^- + H_3O^+ = CH_3OH + H_2O$$
$$C_2H_5O^- + H_3O^+ = C_2H_5OH + H_2O$$
$$C_{12}H_{21}O_{11}^- + H_3O^+ = C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$
$$NH_3 + H_3O^+ = NH_4^+ + H_2O$$
$$NH_2(CH_3) + H_3O^+ = NH_3(CH_3)^+ + H_2O$$
$$NH(CH_3)_2 + H_3O^+ = NH_2(CH_3)_2^+ + H_2O$$
$$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ COO^- \end{matrix} + H_3O^+ = \begin{matrix} CH_2NH_3^+ \\ | \\ COO^- \end{matrix} + H_2O$$

Die für die Konstanten angeführten Werte sind nicht die für den betreffenden Prozess allgemein benutzten Werte; um die Konstanten möglichst gut vergleichen zu können, hat man auf die Konzentration

[1]) Carl Faurholt, Zeitschr. f. anorg. Chemie **120**, 85 (1921); Journ. Chimie physique **22**, 1 (1925), oder Den kgl. Veterinær- og Landbohöjskoles Aarsskrift, København 1924 (mit deutscher Übersicht).

Tabelle 3.

Geschwindigkeitskonstanten (Minuten, Briggsche Log.) der Addition von Kohlendioxyd an verschiedene Verbindungen. Gleichgewichtskonstanten der Addition des hydratisierten Wasserstoffions an verschiedene Verbindungen.

Gleichgewichtskonstanten		Geschwindigkeitskonstanten →			Geschwindigkeitskonstanten ←	
0°	18°	0°	18°		0°	18°
1	1	$1.4 \cdot 10^{-3}$ [1]	$1.2 \cdot 10^{-2}$ [1]	$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$	$7 \cdot 10^{+1}$	$4.3 \cdot 10^{+2}$
$10^{+18.3}$	$10^{+17.7}$	$2.5 \cdot 10^{+4}$	$1.0 \cdot 10^{+5}$	$CO_2 + OH^- \rightleftarrows HCO_3^-$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$
	10^{-2}	$8.3 \cdot 10^{-3}$		$CO_2 + CH_3OH \rightleftarrows HCH_3CO_3$	$9 \cdot 10^{+1}$	
etwa $10^{+17.2}$		$5.0 \cdot 10^{+5}$		$CO_2 + CH_3O^- \rightleftarrows CH_3CO_3^-$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	
„ $10^{+17.2}$		$1.9 \cdot 10^{+5}$		$CO_2 + C_2H_5O^- \rightleftarrows C_2H_5CO_3^-$		
$10^{+15.1}$		$6.3 \cdot 10^{+3}$		$CO_2 + C_{12}H_{21}O_{11}^- \rightleftarrows C_{12}H_{21}O_{10} . CO_3$		
	$10^{+11.3}$		$4.5 \cdot 10^{+3}$	$CO_2 + NH_3 \rightleftarrows NH_2 . COOH$		
	$10^{+12.6}$		$8.3 \cdot 10^{+4}$	$CO_2 + NH_2CH_3 \rightleftarrows NHCH_3 . COOH$		
	$10^{+12.8}$		$6.7 \cdot 10^{+5}$	$CO_2 + NH(CH_3)_2 \rightleftarrows N(CH_3)_2 . COOH$		
	$10^{+11.8}$		$6.6 \cdot 10^{+4}$	$CO_2 + \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ \vert \\ COO^- \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} CH_2NH . COOH \\ \vert \\ COO^- \end{matrix}$		

[1]) Um diese Werte mit den Werten der übrigen Prozesse besser vergleichen zu können, werden in dieser Tabelle nicht die gewöhnlichen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten aufgeführt, $7.8 \cdot 10^{+2}$ (bei 0°) und $6.6 \cdot 10^{+1}$ (bei 18°), sondern Werte, die 55.5 mal kleiner sind. Bei Berechnung der gewöhnlichen Werte ist der Prozess nämlich als monomolekular verlaufend betrachtet worden, d. h. die molekulare Konzentration des Wassers ist in der Konstante einbegriffen.

aller Stoffe Rücksicht nehmen müssen. Für die molare Konzentration des Wassers ist der Wert $\frac{1000}{18} = 55{\cdot}5$, wenn die zur Berechnung angewandten Konstanten von Versuchen in wässerigen Lösungen stammen, und für die molare Konzentration des Methylalkohols der Wert $\frac{812}{32}$, wenn die zur Berechnung angewandten Konstanten von Versuchen in fast wasserfreiem Methylalkohol stammen, angewandt worden. Zur Beleuchtung der Berechnung der in den Tabellen aufgezählten Gleichgewichtskonstanten seien einige Beispiele angeführt. Die Gleichgewichtskonstante der Addition von Wasserstoffionen an Hydroxylionen ist definiert durch „$c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} K \cdot = c_{H_2O} \cdot c_{H_2O}$“; wenn der Wert 55·5 für die molare Konzentration des Wassers und der Wert $10^{-14{\cdot}27}$ (Ionisationskonstante für Wasser bei 18°) für $c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-}$ eingeführt werden, so erhält K den Wert $10^{17{\cdot}7}$. Die Gleichgewichtskonstante für die Addition von Wasserstoffionen an Methylalkohol ist mit Hilfe von Goldschmidt und Dahls[1]) Gleichgewichtskonstante 0·235 in fast wasserfreiem Methylalkohol, der durch „$c_{CH_3OH_2^+} \cdot c_{H_2O} = 0{\cdot}235 \cdot c_{OH_3^+}$“ definiert ist, berechnet worden. Beim Einführen des Wertes der molaren Konzentration von Methylalkohol wird die Massenwirkungsgleichung in „$c_{H_3O^+} \cdot c_{CH_3OH} \cdot 10^{-2} = c_{CH_3OH_2^+} \cdot c_{H_2O}$“ umgeformt.

Beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Addition von Kohlendioxyd mit den Gleichgewichtskonstanten für die Addition des hydratisierten Wasserstoffions sieht man, dass zwar durchaus keine Proportionalität zwischen den beiden Konstanten vorhanden ist, aber dass im grossen und ganzen doch die Regel gilt, dass mit der zunehmenden Fähigkeit der betreffenden Verbindung, Wasserstoffionen zu binden, eine grössere Schnelligkeit für die Vereinigung mit Kohlendioxyd folgt.

VI. Über die Analysenmethode zur Trennung von Karbonat und Monoalkylkarbonat.

In der vorhergehenden Arbeit ist besprochen worden, wie man in einer Lösung Karbonat und Monoalkylkarbonat scheiden kann: Nachdem die Lösung mit Natriumhydroxyd passend alkalisch gemacht ist, wird sie mit Bariumchlorid behandelt; hierdurch wird das Karbonat ausgefällt, während das Monoalkylkarbonat in der Lösung bleibt. Wie genau ist nun diese Methode? Die Trennung von Karbonat und Mono-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 121 (1924).

alkylkarbonat in der alkalisierten Lösung mittels Bariumchlorid ist sehr gut, aber man muss auch fragen: Enthält die mit Natriumhydroxyd versetzte Lösung genau dieselben Mengen von Monoalkylkarbonat und Karbonat wie unmittelbar vor der Zugabe von Natriumhydroxyd? Ja, daran ist nicht zu zweifeln, sofern es sich um Lösungen handelt, die im Verhältnis zu Monoalkylkarbonat (Ionen und freie Säure) und Karbonat (CO_3^{--}, HCO_3^- und H_2CO_3) nur minimale Mengen von Kohlendioxyd enthalten. Enthält die Lösung degegen grössere Mengen von Kohlendioxyd, so wird das Kohlendioxyd die Bestimmungen beeinflussen, indem es beim Übersättigen der Lösung mit Natriumhydroxyd entweder in Karbonat oder in Monoalkylkarbonat oder auch in beide Verbindungen übergeführt wird. Folgende Versuche mögen dies Verhalten beschreiben.

Zu drei 0·02 mol. Kohlendioxydlösungen mit einem pa_H 4 bis 5 — also Lösungen, die praktisch genommen das gesamte Kohlendioxyd als CO_2-Moleküle enthalten — wurde Methylalkohol hinzugegeben, so dass die Lösungen mit Bezug auf Methylalkohol 0·02 bzw. 1 und 2 mol. waren, darauf wurden die Lösungen mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht, so dass sie mit Bezug auf Hydroxylionen etwa 0·10 mol. waren. Die Analysen ergaben, dass 2%, 55% bzw. 70% des Kohlendioxyds in Monoalkylkarbonat umgewandelt worden waren, während der Rest in Karbonat übergegangen war. Diese Zahlen stimmen übrigens sehr gut mit denen überein, die man nach den Daten des Kapitels II berechnen kann.

Enthält eine Lösung messbare Mengen von Kohlendioxyd, so wird also sowohl Monoalkylkarbonat als auch Karbonat bei der Übersättigung mit Natriumhydroxyd gebildet. Ist die Methylalkoholkonzentration klein, $< 0·02$ mol., so wird nur eine minimale Menge von Kohlendioxyd in Monomethylkarbonat übergeführt; in solchen Fällen wird man durch eine kleine Korrektion der analytisch gefundenen Menge von Monomethylkarbonat eine hinreichend genaue Bestimmung des ursprünglich anwesenden Monomethylkarbonats erhalten. Bei grösseren Alkoholkonzentrationen, wo die Korrektion vielemal grösser als die ursprünglich anwesende Monomethylkarbonatmenge sein kann, ist dies natürlich ausgeschlossen.

VII. Über die Stärke des Methylalkohols als Säure in wässeriger Lösung.

Auf S. 91 wurde erwähnt, dass viel dafür spricht, dass die Hydrolysenkonstante der Methylate einen Wert in der Nähe von 10^{+12}

hat, d. h.
$$K_{CH_3O^-} = \frac{a_{CH_3OH} \cdot a_{OH^-}}{a_{CH_3O^-}} = 10^{+1 \cdot 2}$$
und
$$K_{CH_3OH} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3O^-}}{a_{CH_3OH}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{CH_3O^-}} = 10^{-15 \cdot 5}.$$

Diese Werte sind die Ergebnisse folgender Überlegungen und folgender Versuche.

a) In wässeriger Lösung bei 18° ist
$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 10^{-14 \cdot 27}.$$

Zieht man die Konzentration des Wassers in Betracht, so erhält man
$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \frac{10^{-14 \cdot 27}}{\frac{1000}{18}} = 10^{-16 \cdot 0}.$$

Da Methylalkohol als der saure Methylester des Wassers aufgefasst werden kann, ist zu erwarten, dass die Ionisationskonstante des Methylalkohols in wässeriger Lösung von der Grössenordnung 10^{-16} ist.

b) In wasserfreiem Methylalkohol ist bei 18°
$$a_{H^+} \cdot a_{CH_3O^-} = 10^{-17}$$ [1]).

Zieht man die Konzentration des Methylalkohols in Betracht, erhält man:
$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3O^-}}{a_{CH_3OH}} = \frac{10^{-17}}{\frac{812}{32}} = 10^{-18 \cdot 4}.$$

812 ist das Gewicht von einem Liter Methylalkohol und 32 sein Molekulargewicht. Die Ionisationskonstante einer Karbonsäure in Wasser ist in der Regel 10^5mal so gross als die Ionisationskonstante in Methylalkohol; die Ionisationskonstante eines Phenols, mit welchem Methylalkohol sich am besten vergleichen lässt, ist jedoch nur 10^3 bis 10^4mal so gross. Die Annahme, dass die Ionisationskonstante des Methylalkohols in wässeriger Lösung von der Grössenordnung 10^{-15} ist, darf man also wohl als begründet ansehen.

c) Folgende Versuche (bei konstanter Temperatur, etwa 18°, ausgeführt) über die Löslichkeit von Calciumhydroxyd in reinem Wasser und in 1 mol. Methylalkohol zeigen, dass die Ionisationskonstante des Methylalkohols in wässeriger Lösung wahrscheinlich gleich $10^{-15 \cdot 5}$ ist.

---

1) Niels Bjerrum, Augusta Unmack und László Zechmeister, Det kgl. danske Videnskabernes Selskabs matematisk-fysiske Meddelelser 5, 11 (1924).

Die Versuche ergaben, dass die Molarität einer gesättigten Lösung von Calciumhydroxyd in reinem Wasser 0·0231 war, während sie in 1 mol. Methylalkohol nur 0·0217, d. h. 6 % kleiner war.

Im allgemeinen sind Salze schwerer löslich in alkoholhaltigem als in reinem Wasser, und um die Grössenordnung dieses Effekts für ein Salz, das, wie Calciumhydroxyd, ein divalentes und zwei monovalente Ionen liefert, festzulegen, ist die Löslichkeit von Bleichlorid in reinem Wasser und in 1 mol. Methylalkohol bestimmt worden. Die Molarität des Bleichlorids in Wasser ist 0·0337 und in 1 mol. Methylalkohol 0·0295, d. h. 1 Mol Methylalkohol setzt die Löslichkeit um 12 % herab. Was das Calciumhydroxyd betrifft, so fanden wir nur eine Herabsetzung der Löslichkeit um 6 %, und die Ursache ist möglicherweise in einem teilweisen Übergang des Calciumhydroxyds in Methylat zu suchen:

$$2\,CH_3OH + Ca(OH)_2 = 2\,CH_3O^- + Ca^{++} + 2\,H_2O,$$

analog dem Verhalten von Calciumhydroxyd polyvalenten Alkoholen, z. B. Traubenzucker, gegenüber. Nimmt man nun an, dass die Löslichkeit von Calciumhydroxyd in 1 mol. Methylalkohol, wenn eine Alkoholatbildung ausgeschlossen sei, 12 % kleiner wäre als in reinem Wasser, so ergibt sich, dass 6 % der Hydroxylionen des gelösten Calciumhydroxyds in Methylationen umgewandelt worden sind.

Man hat also:

$$K_{CH_3O^-} = \frac{a_{CH_3OH}\cdot a_{OH^-}}{a_{CH_3O^-}} = \frac{1\cdot 2\cdot 0{\cdot}0217\cdot 0{\cdot}94}{2\cdot 0{\cdot}0217\cdot 0{\cdot}06} = 10^{+1{\cdot}2}.$$

Diese Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Königlichen tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule zu Kopenhagen ausgeführt. Dem Vorstand des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. phil. Niels Bjerrum, möchte ich für Diskussionen, die mir mannigfache Anregungen gegeben haben, meinen besten Dank aussprechen.

Studien zur Chemie des Lithiums. VI[1].

Die thermische Analyse der Systeme Lithiumhalogenid | Wasser.

Von

Gustav F. Hüttig und **Wilhelm Steudemann.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 1. 27.)

1. Problemstellung.

Im nachfolgenden werden die Ergebnisse der thermischen Analyse der Systeme des Wassers mit den Lithiumhalogeniden mitgeteilt. Abgesehen von den Gesichtspunkten atomphysikalischer Natur, die uns allgemein zur Untersuchung des Lithiums (bzw. Wasserstoffes) und seiner einfachen Verbindungen führten[2], schienen gerade die vorliegenden Untersuchungen deshalb geboten, weil von diesen Systemen zu erwarten war, dass sie sich für das Tatsachenmaterial verschiedener, derzeit an Interesse zunehmender Probleme, als Extremfälle erweisen [z. B. Temperaturlage der eutektischen Punkte und damit im Zusammenhang extreme Löslichkeits-[3] und wohl auch Hydratationsverhältnisse[4]], ferner die Existenz von höheren, als den bisher bekannten Hydraten wahrscheinlich war und schliesslich die Möglichkeit einer Gegenüberstellung dieser Hydrate mit den entsprechenden, sehr wohl bekannten Ammoniakaten, in exakter thermodynamischer und komplexchemischer Beziehung, erstrebenswert erschien.

---

[1]) Studien zur Chemie des Lithiums V.: G. F. Hüttig und O. Schliessmann, Zur Kenntnis der Polybromide und Polychloride der Alkalien, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **148**, 87 (1925). — Eine eingehendere Beschreibung der der vorliegenden Abhandlung zugrunde liegenden Versuchsanordnungen und Versuchsergebnisse befindet sich in der Inaug.-Diss. von Wilhelm Steudemann, „Die thermische Analyse der Systeme des Wassers mit den Lithiumhalogeniden" (Jena 1926).

[2]) Vgl. z. B. G. F. Hüttig und A. Krajewski, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **141**, 133, 1. Absatz (1924); ferner G. Joos und G. F. Hüttig, Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 201 ff., 294 f. (1926).

[3]) Vgl. z. B. K. Fajans, Naturw. **9**, 729 (1921).

[4]) Vgl. z. B. R. Fricke, Kolloidzeitschr. **35**, 264 (1924).

2. Versuchsanordnung[1]).

Die Ausgangslösungen waren im wesentlichen die gleichen, wie sie schon früher[2]) beschrieben wurden.

Die hohe Hygroskopizität der meisten dieser Lösungen, ferner die Unmöglichkeit, die Erstarrung in Glasgefässen vorzunehmen, sowie schliesslich die relativ geringen thermischen Schmelzeffekte in dem Verlaufe der Temperatur | Zeitkurven, die insbesondere auch die sehr wertvolle Kontrolle durch direkte Beobachtung mit dem Auge wünschenswert machten, waren die wesentlichsten Gesichtspunkte, die zu der nachfolgenden Versuchsanordnung führten.

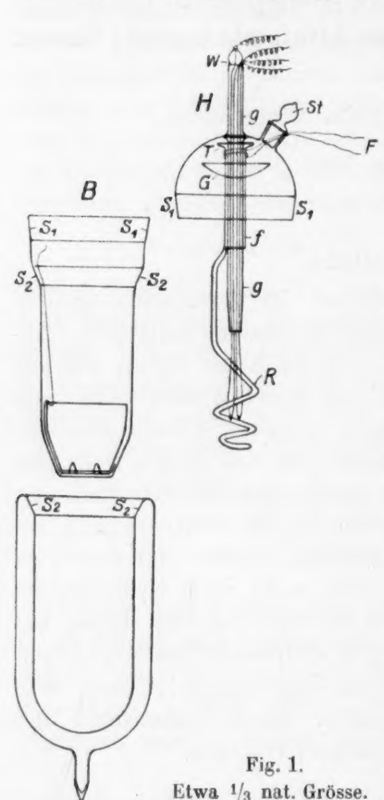


Fig. 1.
Etwa $^1/_3$ nat. Grösse.

Die jeweils zu untersuchende Lösung wird in einen Platintiegel von etwa 25 cm³ Rauminhalt eingefüllt. Dieser Tiegel steht in einem aus Weissblech geschnittenen und zurechtgebogenen Halter, wodurch ein bequemes Einsetzen des Tiegels in das Glasgefäss *B* ermöglicht wird. Dieses Glasgefäss ist mit der Glashaube *H* verschliessbar, die vermöge des Schliffes S_1 luftdicht auf das Gefäss *B* aufgesetzt werden kann. Durch die Glashaube *H* hindurch sind — gleichfalls luftdicht eingepasst — zwei hintereinander geschaltete Kupfer-Konstanten-Elemente und die Rührvorrichtung eingeführt. Die Drähte der Thermoelemente gehen durch das in der Mitte der Haube *H* durchgeführte schmale Glasrohr *g* hindurch. Dieses Rohr *g* ist am oberen Ende *W* mit Riemenwachs abgedichtet. Die Schmelzstellen der Thermoelemente, die in der Raummitte des Tiegels liegen, sind gegen die Flüssigkeit lediglich durch einen Schellacküberzug abgeschlossen, wodurch sich Temperaturänderungen der Lösung ohne Zeitverlust dem Messinstrument mitteilen. — Das Rohr *g* dient weiterhin gleichzeitig als Achse für das weitere Rohr *f*, dessen unterer Rand mit dem Glasrührer *R* versehen ist. Die Rührung erfolgt mit Hilfe des Fadens *F*, der neben dem (nur während der Rührung schwach gelüfteten) Stopfen *St* zu dem Rohr *f* geht und dieses in der gezeichneten Weise an der verbreiterten Stelle *T* umfängt. — Das Gefäss *B* kann mittels eines Schliffes S_2 dicht schliessend in ein Weinholdsches Gefäss eingesetzt werden.

---

1) Bezüglich des Prinzipes vgl. z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. bis 10. Aufl., S. 700 bis 705 (Stuttgart 1921) und a. a. O.

2) G. F. Hüttig und M. Keller, Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 390f. (1925).

3. Die Erscheinungen der Unterkühlung.

Jede Einzeluntersuchung wurde so begonnen, dass versucht wurde die in dem Gefäss *B* innerhalb des Platintiegels befindliche und durch den Aufsatz *H* nach aussen abgeschlossene Lösung, durch Einsenkung dieser Versuchsanordnung in flüssige Luft zum Erstarren zu bringen. Die Lösungen werden hierbei erst zähflüssig und gehen dann innerhalb eines verhältnismässig kleinen Temperaturintervalls in eine vollkommen feste, durchsichtige, glasartig-amorphe Masse über. Umgekehrt können auch bei allmählichem Erwärmen bis auf Zimmertemperatur weder durch direkte Beobachtung, noch nach der Methode der Haltepunkte innerhalb der Temperatur | Zeitkurve, Temperaturpunkte des beginnenden bzw. beendeten Schmelzens festgestellt werden. Wir haben es hier mit den Erscheinungen der Unterkühlung von Flüssigkeiten in einem so hohen Masse zu tun, wie sie sonst bei wässerigen Salzlösungen bisher kaum beobachtet wurden; die wesentlichste Ursache für diesen trägen Kristallisationsverlauf dürften die ungewöhnlich tiefen Temperaturen sein, die hier Voraussetzung zur Bildung von Kristallen sind.

Die Aufhebung dieses Zustandes der Unterkühlung stellte eine beachtenswerte Schwierigkeit dar. Ist die Lösung einmal in den glasigamorphen Zustand übergegangen, so ist sie durch weiteres Abkühlen nicht mehr zur Kristallisation zu bringen. Die Kristallisation tritt verhältnismässig leichter bei steigender als bei fallender Temperatur ein: Durch langsames Anwärmen einer unterkühlten Lösung kann am ehesten Kristallisation eintreten.

Diese Unterkühlungserscheinungen und die Schwierigkeiten ihrer Behebung sind am grössten bei den Lithiumchloridlösungen und nehmen allgemein mit steigender Konzentration zu.

4. Das Impfen der unterkühlten Lösungen.

Im allgemeinen gelangt man ohne geeignetes Impfen der Lösungen nicht zur Kristallisation. Man muss trachten, eine genügend kleine Menge des festen, kalten Salzes ohne vorheriges Zerfliessen an der Luft in die Lösung einzuführen und es genügend lange darin zu belassen.

Unter den vielen diesbezüglichen Versuchen hat nur folgende Form der Ausführung zum Ziele geführt: Durch Abtropfen geschmolzenen Glases von dem Ende eines dünnen Glasstabes werden kleine Glasperlen hergestellt, die meist schon durch die Art dieser Herstellung mit einem kleinen Schwänzchen versehen sind, an dem man sie mit der Pinzette fassen kann. Diese Glasperlen werden mit der Lösung ein wenig benetzt und

nahe an eine kleine Flamme gehalten, bis Salz ausgeschieden ist und eben die Flammenfärbung des Lithiums erscheint. Hierauf wird die Glasperle sofort in flüssige Luft getaucht und nach dieser Abkühlung in die zu impfende Lösung (durch *St*) eingeworfen. Je weniger zähflüssig die Lösung ist, desto leichter erfolgt dann die Kristallisation; keinesfalls ist die Lösung so sehr zu unterkühlen, dass die dadurch verursachte hohe Zähflüssigkeit ein Einsinken der Perle hintanhält oder gar eine Betätigung des Rührers unmöglich macht.

Bei den Lithiumchloridlösungen konnten wir beobachten, dass diese Art der Impfung immer zum Erfolg führt, wenn als erste sich abscheidende feste Phase das Lithiumchlorid oder richtiger ein Hydrat desselben zu erwarten ist, dass hingegen die Impfwirkung in denjenigen (verdünnteren) Lösungen ausbleibt, wenn Eis zuerst zur Abscheidung gelangen soll. Versuche, die über das Impfen mit Eis angestellt wurden, zeigten, dass dieses Verfahren weder die Kristallisation eines festen Lithiumchloridhydrats, noch aber auch die des festen Eises zu begünstigen vermag. Die (an sich bedeutend leichter erfolgende) primäre Eisabscheidung kann hier durch keinerlei Impfung beschleunigt werden.

Wir haben eine Reihe von, nach fallender Konzentration geordneter, Lithiumchloridlösungen in bezug auf die Fähigkeit, sie in wirksamer Weise mit Lithiumchlorid zu impfen, untersucht. Bei allen Lösungen, deren Gehalt an Lithiumchlorid höher als der des Eutektikums war, führte dieses Verfahren zur Kristallisation, bei allen übrigen Lösungen hingegen nicht. Es war also umgekehrt möglich, aus diesen Ergebnissen auf die Zusammensetzung des Eutektikums einen recht exakten Rückschluss zu ziehen, der von den später wiederzugebenden anderen Resultaten bestätigt wurde.

Beobachtungen, die mit diesen Erscheinungen zusammenhängen dürften, waren auch folgende: Bringt man eine Lösung, die weniger Lithiumchlorid enthält, als dem Eutektikum entspricht zur Kristallisation und lässt infolge langsamer Temperatursteigerung wieder schmelzen, so kann man den Temperaturpunkt des vollständig beendeten Schmelzens genau beobachten, wogegen sich der Temperaturfixpunkt des beginnenden Schmelzens (der gleich dem Schmelzpunkt des Eutektikums zu erwarten gewesen wäre) nicht feststellen liess (vgl. Abschnitt 10, Fig. 5). Wenn man hingegen dieselbe Lösung abkühlt und, nachdem schon Eisabscheidung eingetreten ist, mit Lithiumchlorid impft, so tritt durchwegs das erwartete Verhalten ein. — Da wir gesehen haben, dass das Eis zwar durch Abkühlung zur Abscheidung gelangen kann, aber für die Abscheidung der Hydrate des Lithiumchlorids nicht als Impfstoff geeignet ist, so ist es wahrscheinlich bei der zuerst beschrie-

benen Beobachtung überhaupt nicht zur Abscheidung eines festen Lithiumchloridhydrates gekommen.

Die einzige Lösung, bei der trotz Anwendung der beschriebenen Hilfsmittel eine Kristallisation nicht zu erreichen war, war eine wässerige Lithiumjodidlösung von der eutektischen Zusammensetzung (etwa $LiJ . 7{\cdot}0\, H_2O$, vgl. Abschnitt 8, Fig. 4). Da aber bei Lösungen, die nur wenig von dieser Zusammensetzung abweichen, die Kristallisation recht wohl durchgeführt werden konnte, so müsste man — falls man dieses Eutektikum zur Erhaltung einer konstanten Temperatur (– 90°) verwenden wollte — zweckmässigerweise von einer ein wenig konzentrierteren Lösung (etwa 54 % LiJ) ausgehen.

5. Beobachtung der Temperaturhaltepunkte und der thermischen Effekte bei den Schmelzvorgängen.

Die vollständig kristallinisch erstarrte Lösung wurde jedesmal mit der ganzen sie umgebenden Versuchsanordnung (Gefäss B mit aufgesetzter Haube H) auf Zimmertemperatur gebracht und der Gang der Temperatur der Lösung mit der Zeit beobachtet. Da für die Beurteilung der dabei resultierenden Zeit | Temperaturkurve die Abweichungen, die dieses System gegenüber dem gleichen System mit ausschliesslicher Gültigkeit des Newtonschen Strahlungsgesetzes hat, von Belang sind[1]), musste für eine Hintanhaltung aller störenden, äusseren diskontinuierlichen Einflüsse gesorgt werden. Dies erfolgte so, dass die ganze Anordnung mit Hilfe des Schliffes S_2 in ein leeres Weinholdsches Gefäss (vgl. Abschnitt 2) gesetzt wurde. Eine solche Anordnung hat auch den wesentlichen Vorteil, dass der Temperaturausgleich nicht zu rasch erfolgt. Der ideale Verlauf einer Temperatur | Zeitkurve ist in Fig. 2a gezeichnet. (Die Temperatur ist von oben nach unten aufgetragen!)

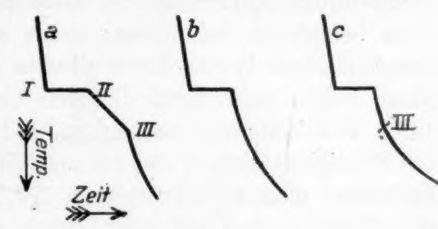


Fig 2.

Die Temperatur des beginnenden Schmelzens ist normalerweise stets durch den Temperaturfixpunkt des schmelzenden Eutektikums gegeben (Kurvenstück I bis II). Dies gelangte — abgesehen von

[1]) Vgl. G. F. Hüttig und H. Wehling, „Kolloidchem. Beihefte" 1926, Ambronn-Festschrift S. 357, Abschnitt 4.

der in Abschnitt 4 Absatz 5 genannten und erklärten Unregelmässigkeit — stets so in ausgeprägter Weise zur Beobachtung.

Viel schwieriger gestaltete sich manchmal die Festlegung der Temperatur des eben beendeten Schmelzens aus den gleichen Kurven. Der hierfür massgebende Knick bei III war vielfach sehr verschwommen, in vereinzelten Fällen überhaupt nicht erkennbar (vgl. Fig. 2b). Ja, die wässerigen Lithiumjodidlösungen, deren Gesamtzusammensetzungen etwa zwischen $LiJ.5{\cdot}5\,H_2O$ und $LiJ.8\,H_2O$ lagen, schienen diesen Knick sogar im entgegengesetzten Sinne (vgl. Fig. 2c), als zu erwarten war, zu zeigen. Letztere Beobachtung war am deutlichsten bei einer Lösung etwa von der Zusammensetzung $LiJ.6\,H_2O$ beobachtet worden. Die Annahme einer positiven Wärmetönung (infolge Hydratation) bei dem Übergang in den flüssigen Zustand, wäre hierfür die nächstliegendste Erklärung, wenn eine solche Deutung bei dem vorliegenden Tatbestand nicht einen Widerspruch gegen das Le Chateliersche Prinzip bedeuten würde.

Wie dem auch sein mag, sicher ist, dass die Aufnahmen der Temperatur-Zeitkurven zur Ermittlung des Temperaturpunktes des eben beendeten Schmelzens nicht auslangen. Sie werden in sehr zweckmässiger Weise durch direkte Beobachtung mit dem Auge ergänzt, indem man durch die sich nicht beschlagende Glashaube hindurch den Zeitpunkt beobachtet, bei dem eben vollständige Klärung der Flüssigkeit eintritt und die zugehörige Temperatur vormerkt. Dieses Verfahren lässt eine Festlegung der Temperatur etwa innerhalb 0·2° zu. Wenn es sich bei einer Lösung nur noch um die Feststellung des Punktes des beendeten Schmelzens handelt, so wird zweckmässigerweise so verfahren, dass das Impfen bei einer Temperatur erfolgt, die nur Bildung einer geringen Menge an fester Phase bedingt und die Beobachtung an der von Kriställchen gleichmässig durchsetzten Flüssigkeit erfolgen kann. Dies hat gegenüber den Beobachtungen an Lösungen, die durch teilweises Schmelzen aus ursprünglich vollkommen erstarrten Systemen entstanden sind, den Vorteil, dass es hier nicht zu einer die Homogenität der Temperatur und der Konzentration beeinträchtigenden Klumpenbildung kommt.

Aus Eichungsversuchen sowie aus Versuchen an gut bekannten und definierten Systemen glauben wir schliessen zu können, dass die nachfolgenden Temperaturangaben mit einem Fehler von höchstens $\pm 1°$ C behaftet sind.

6. Die an dem System Lithiumbromid | Wasser erhaltenen Messungsergebnisse

sind (ebenso wie auch alle übrigen nachfolgenden Diagramme) in der allgemein üblichen Weise graphisch dargestellt[1]. Auf den Abszissenachsen sind stets die Anzahl Mole Wasser, die auf je ein Mol Lithiumhalogenid in der jeweils untersuchten Lösung enthalten sind, eingetragen; auf der Ordinatenachse sind die Temperaturen verzeichnet. Die sich auf das Schmelzen der Eutektika beziehenden Geraden sind, je nachdem, ob der Haltepunkt daselbst ein länger oder kürzer währender war, dicker oder dünner eingezeichnet. Bei allen diesen Dia-

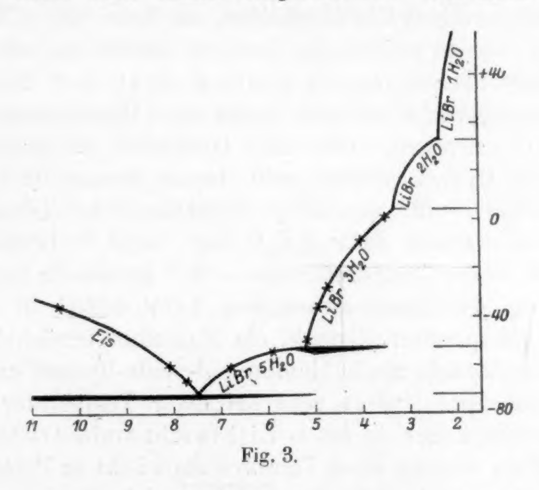


Fig. 3.

grammen sind die Kurven, dort wo sie sich nach oben über die Temperatur von 0° hinaus bewegen, auf Grund von früheren[2] Experimenten

[1] Ausser den in den Fig. 3, 4 und 5 eingezeichneten Punkten sind noch eine grössere Anzahl dazwischen liegender Punkte teils nur zur Ermittlung der Lage des Eutektikums, teils nur zur Festlegung des Endpunktes des Schmelzens ermittelt worden, die sich alle insgesamt in die gezeichneten Diagramme einfügen. — Wir glaubten diese Zeitschrift auch nicht mit einer zahlenmässigen tabellarischen Darstellung der einzelnen Versuchsreihen belasten zu sollen. Solche ausführliche Tabellen befinden sich in der auf S. 105, Fussnote 1 zitierten Dissertation. Daselbst sind für den Einzelversuch folgende Daten aufgenommen: Gramm *LiX* in 100 Gramm Lösung, Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol *LiX*, Temperatur der Beendigung des Schmelzens a) aus der Kurve, b) visuell, Haltepunkte in bezug auf Temperatur und Dauer, Angabe über die Kristallabscheidung.

[2] In bezug auf *LiCl* Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **137**, 167 bis 170 (1924); bezüglich *LiBr* **137**, 177 bis 180 (1924); bezüglich *LiJ* **138**, 11 bis 14 (1924).

und Zusammenstellungen ergänzt; die einzelnen Versuchsergebnisse sind dann nicht mehr besonders hervorgehoben.

Der eutektische Haltepunkt bei — 72° kann bis zu den weitgehend verdünnten Lösungen verfolgt werden.

7. Auswertung der an dem System Lithiumbromid | Wasser erhaltenen Ergebnisse.

Dem Diagramm (Fig. 3) entnimmt man, dass alle wässerigen Lithiumbromidlösungen, die verdünnter sind, als einer stöchiometrischen Zusammensetzung $LiBr \cdot 7{\cdot}5\,H_2O$ entsprechen würde, bei fortschreitendem Abkühlen zunächst Eis abscheiden, um dann bei — 72° eutektisch zu erstarren. Dieses eutektische Gemisch besteht aus einem Gemenge von Eis und Lithiumbromid-penta-Hydrat, und zwar in einem solchen Mischungsverhältnis, dass dieses einer Gesamtzusammensetzung $LiBr \cdot 7{\cdot}5\,H_2O$ entspricht. Dass hier tatsächlich ein stabiles Lithiumbromid-penta-Hydrat vorliegt, geht daraus hervor, dass das zu der Temperatur von — 72° zugehörige Eutektikum bei Lösungen, deren Konzentration oberhalb $LiBr \cdot 5\,H_2O$ liegt, nicht in Erscheinung tritt, während das zu der Temperatur von — 53° gehörende Eutektikum bei Lösungen von der Zusammensetzung $LiBr \cdot 5\,H_2O$ in seiner Auswirkung als Temperaturhaltepunkt ein Maximum erreicht[1]). Ein kongruenter Schmelzpunkt des Lithiumbromid-penta-Hydrats existiert nicht, sondern dieses feste Hydrat geht bei einer Temperatur von — 53° unter Wasserabspaltung in festes Lithiumbromid-tri-Hydrat über. Dass hierbei die Bildung eines Tetrahydrats nicht in Betracht kommt, folgt einerseits aus dem Umstande, dass sich das zur Temperatur — 53° gehörende Eutektikum nach rechts über die Viererordinate hinaus verfolgen lässt und dass auch die obere Kurve (des beendeten Schmelzens) über die Viererordinate hinweg knicklos verläuft. Das zur Temperatur von — 53° zugehörende Eutektikum konnte allerdings nicht ganz bis an die Dreierordinate hin verfolgt werden (nur etwa bis 3·5), aber diese Phase, die bereits bis in relativ leichter fassbare Temperaturen hinauf existenzfähig ist, ist schon früher in der Literatur als Trihydrat beschrieben worden[2]).

[1]) Vgl. die prinzipiellen Darlegungen bei W. Nernst, loc. cit., S. 703f.

[2]) Vgl. die Lit.-Zusammenstellung, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 137, 170f. (1924).

8. Die an dem System Lithiumjodid | Wasser erhaltenen Messungsergebnisse

sind in der gleichen Weise wie in Abschnitt 6 in der nachfolgenden Fig. 4 dargestellt.

Bei Lösungen, die mehr Wasser enthalten, als etwa einer Gesamtzusammensetzung $LiJ . 6{\cdot}95 H_2O$ entspricht, ist ein Haltepunkt bei -91° nicht beobachtet worden, wohingegen die Temperaturpunkte

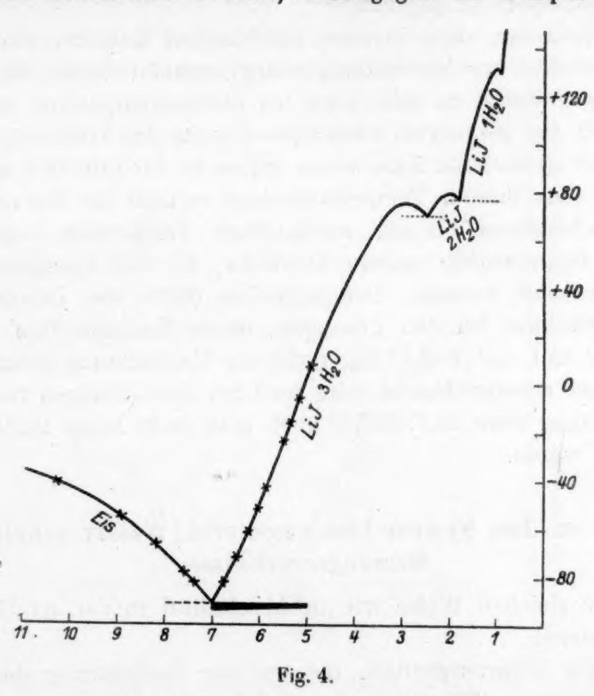


Fig. 4.

des beendeten Schmelzens auf das deutlichste vorhanden waren. Lösungen, die aber auch nur wenig konzentrierter waren, als der angegebenen Zusammensetzung entsprechen würde, haben bei -91° einen langen Haltepunkt, dessen Dauer in dem Masse abnimmt, als man zur Untersuchung konzentrierterer Lösungen übergeht. Bei einer Lösung etwa von der Zusammensetzung $LiJ . 5 H_2O$ ist die Dauer des Haltepunkts gegenüber dieser Dauer bei einer Lösung von etwa $LiJ . 6{\cdot}95 H_2O$ erst ungefähr auf die Hälfte gesunken. Es ist allerdings nicht erklärlich, wieso bei den noch etwas konzentrierteren Lösungen dieser Haltepunkt nicht zur Beobachtung gelangte.

9. Auswertung der an dem System Lithiumjodid | Wasser erhaltenen Ergebnisse.

Das aus Eis und Lithiumjodid-tri-Hydrat bestehende eutektische Gemisch hat eine Gesamtzusammensetzung entsprechend $LiJ.6{\cdot}95 H_2O$. Sein Erstarrungspunkt liegt bei — 91° C; demnach wäre hier unter allen derzeit bekannten Eutektika wässeriger Salzlösungen die tiefste Erstarrungstemperatur gegeben.

Die Annahme, dass in dem eutektischen Gemisch ein Lithiumjodid-tri-Hydrat zur Abscheidung gelangt, scheint durch folgende Tatsachen gerechtfertigt zu sein: Dass bei Zimmertemperatur im Gleichgewicht mit der gesättigten wässerigen Lösung das Trihydrat existenzfähig ist, ist wiederholte Male schon früher in der Literatur angegeben worden[1]. Aus diesem Temperaturgebiet verläuft die Kurve des beendeten Schmelzens bis zur eutektischen Temperatur — 91° völlig knicklos. Irgendwelche andere Eutektika, als das angegebene, sind nicht beobachtet worden. Demgegenüber dürfte der Umstand, dass dieses Eutektikum bei den Lösungen, deren Konzentration zwischen $LiJ.3 H_2O$ und $LiJ.5 H_2O$ lag, nicht zur Beobachtung gelangte, deshalb weniger schwerwiegend sein, weil bei den Lösungen von der Zusammensetzung etwa $LiJ.5 H_2O$ noch eine recht lange Haltezeit aufgenommen wurde.

10. Die an dem System Lithiumchlorid | Wasser erhaltenen Messungsergebnisse

sind in der gleichen Weise wie in Abschnitt 6 in der nachfolgenden Fig. 5 dargestellt.

Über die Schwierigkeiten, die bei der Realisierung des zu der Temperatur von — 80° gehörenden Eutektikums bei Lösungen, deren Konzentration geringer als $LiCl.6{\cdot}95 H_2O$ ist, eintraten, ist bereits Abschnitt 4, Absatz 5 gesprochen worden; es ist wahrscheinlich, aber experimentell nicht sichergestellt, dass dieses Eutektikum von der genannten Konzentration bis in die verdünntesten Lösungen hinein zuständig ist. Bei der Lösung entsprechend der Zusammensetzung $LiCl.8{\cdot}11 H_2O$ trat bei der Temperatur von etwa — 69° ein Haltepunkt in der Zeit | Temperaturkurve auf. Da aber im gleichen Sinne keine weiteren Beobachtungen gemacht worden sind, scheint uns diese

[1] Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **138**, 1 bis 16 (1924).

experimentelle Grundlage für die Annahme der Existenz eines Lithiumchlorid-okto-Hydrates nicht ausreichend.

Bei einer Lösung von der Zusammensetzung $LiCl.4{\cdot}23\,H_2O$ gelang es einmal, eine instabile Phase zu erhalten, deren Schmelzen schon bei — 35·5° beendet war; dieser Versuch war ohne Impfung ausgeführt worden. Spätere Wiederholungen dieses Versuchs mit und ohne Impfung führten nicht wieder zu dieser instabilen Phase, sondern das vollständige Schmelzen wurde stets zwischen — 23·7 und — 23·4 beobachtet, sowie es sich in den allgemeinen Verlauf der Kurve des beendeten Schmelzens einpasst. — Prinzipiell etwas Ähnliches wurde

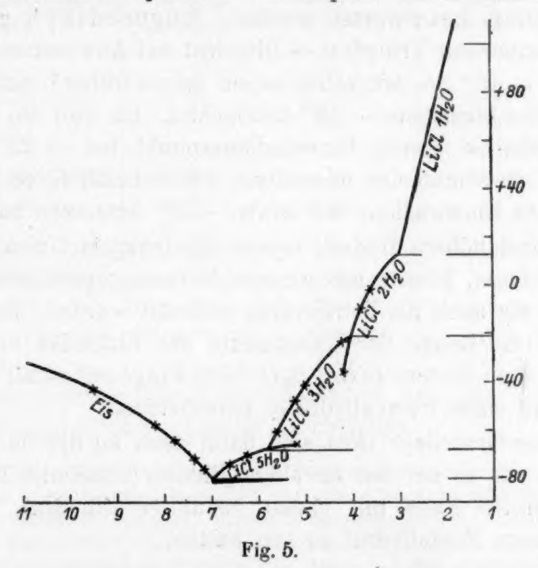


Fig. 5.

bei einer Lösung von der Zusammensetzung $LiCl.5{\cdot}26\,H_2O$ beobachtet: die Substanz erstarrte zunächst auffallend rasch zu fast ganz durchsichtigen Kristallen, die später beim Schmelzen und Rühren sich in eine mehr flockige undurchsichtige Form verwandelten und den höheren Schmelzpunkt von — 50·6 zeigten.

11. Auswertung der an dem System Lithiumchlorid | Wasser erhaltenen Ergebnisse.

Die Verhältnisse liegen hier denen des Systems Lithiumbromid | Wasser durchaus analog (vgl. Abschnitt 7), nur, dass die Versuchsergebnisse nicht alle Aussagen mit derselben Sicherheit zulassen. Das tiefste Eutektikum hat eine Schmelztemperatur von — 80° und muss

(vgl. weiter unten) aus Eis und Lithiumchlorid-penta-Hydrat bestehend angenommen werden; seine Gesamtzusammensetzung entspricht der Formel $LiCl \cdot 6{\cdot}95\,H_2O$. Bezüglich der übrigen zahlenmässigen Angaben verweisen wir auf die nachfolgende, im Abschnitt 12 vorgenommene Zusammenstellung.

Dass sich an das Existenzgebiet des sehr wohlbekannten Dihydrates ein Trihydrat anschliesst, kann aus unseren Ergebnissen nicht eindeutig gefolgert werden. Diese würden auch die Möglichkeit zulassen, dass die dem Dihydrat nächst höhere Hydratstufe ein Tetrahydrat ist. Indessen ist diese Frage schon früher durch andere Autoren im Sinne eines Trihydrats beantwortet worden. Bogorodsky[1]) gibt die Umwandlungstemperatur Trihydrat → Dihydrat bei Anwesenheit gesättigter Lösung mit — 15° an, wir selbst haben schon früher[2]) einen Umwandlungspunkt bei höchstens — 18° beobachtet. Da nun die vorliegenden Versuchsergebnisse diesen Umwandlungspunkt bei — 22° haben, so glauben wir, dass man den derzeitigen wahrscheinlichsten Temperaturwert für diese Umwandlung auf etwa — 20° festsetzen soll[3]).

Das nächst höhere Hydrat, dessen Existenzgebiet sich an das Trihydrat anschliesst, könnte aus unseren Versuchsergebnissen sowohl als Pentahydrat als auch als Tetrahydrat gedeutet werden. Indessen lässt die Art und die Länge der Haltepunkte der Eutektika und auch die Analogie zu dem System $LiBr \mid H_2O$ diese Frage mit ziemlicher Sicherheit im Sinne eines Pentahydrates entscheiden.

Auf dieser Grundlage lässt sich dann auch an der Hand der Fig. 5 folgern, dass wir es bei den instabilen Phasen (Abschnitt 10, Absatz 3) im erstgenannten Falle mit einem instabilen Dihydrat, im zweiten Falle mit einem Pentahydrat zu tun hatten.

12. Zusammenstellung der Konstanten der Vierphasenpunkte.

Vereinigt man die Ergebnisse dieser Arbeit mit unseren bereits früher[4]) erhaltenen Resultaten, so lässt sich die gleichzeitige Existenz von vier Phasen (zwei feste Phasen, gesättigte Lösung, darüber Wasserdampf) auf folgende Daten festlegen:

---

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **25**, 316 (1893); **26**, 209 (1894).

[2]) G. F. Hüttig und F. Reuscher, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **137**, 161 (1924).

[3]) Also nicht —16·5, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **137**, 167 (1924).

[4]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **137**, 167 bis 170, 177 bis 180 (1924); **138**, 11 bis 16 (1924).

Es sind ausser der gesättigten Lösung und dem Wasserdampf noch die folgenden zwei festen Phasen im Gleichgewicht vorhanden	Temperatur (° C)	Konzentration der gesättigten Lösung		Dampfdruck der gesättigten Lösung (Millimeter *Hg*)
		Anzahl Gramm wasserfreies Lithiumhalogenid auf 100 g Wasser	Anzahl Mole Wasser auf 1 Mol Lithiumhalogenid	
Eis | $LiCl.5H_2O$	— 80	33·9	6·95	—
$LiCl.5H_2O$ | $LiCl.3H_2O$	— 68	40·3	5·84	—
$LiCl.3H_2O$ | $LiCl.2H_2O$	— 20	58·4	4·03	0·8
$LiCl.2H_2O$ | $LiCl.1H_2O$	+ 12·5	68	3·46	2
$LiCl.1H_2O$ | $LiCl$.	+100·5	130	1·81	90
Eis | $LiBr.5H_2O$	— 72	64·3	7·5	[1]
$LiBr.5H_2O$ | $LiBr.3H_2O$	— 53	91·8	5·25	—
$LiBr.3H_2O$ | $LiBr.2H_2O$	+ 4	145	3·32	zwischen 0·14 und 0·8
$LiBr.2H_2O$ | $LiBr.1H_2O$	+ 32	192	2·51	2·8
$LiBr.1H_2O$ | $LiBr$	+159	—	—	228
Eis | $LiJ.3H_2O$	— 91	107	6·95	—
$LiJ.3H_2O$ | $LiJ.2H_2O$. .	+ 70·5	297	2·5	7
$LiJ.2H_2O$ | $LiJ.1H_2O$. .	+ 77	437	1·7	4·5
$LiJ.1H_2O$ | $LiJ.0{\cdot}5H_2O$	$\leqq$ +130	826	0·9	6·5
$LiJ.0{\cdot}5H_2O$ | LiJ	—	—	—	—

Das feste Lithiumchlorid-penta-Hydrat und das Lithiumbromid-penta-Hydrat sind hier erstmalig beschrieben.

[1] Direkte Messungen dieser bei tiefen Temperaturen sicher sehr kleinen Drucke dürften mit der erforderlichen Genauigkeit nur sehr schwer durchführbar sein. Um zu diesen Werten indirekt zu gelangen, muss man Dampfdrucke der fraglichen Lösungen bei irgendwelchen Temperaturen messen und aus diesen Ergebnissen, sowie aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen den Druck bei der gewünschten Temperatur berechnen. Für das *LiBr* sind diese Experimente durchgeführt, abgeschlossen und zum Teil (G. F. Hüttig und H. Wehling, Kolloidchem. Beih., Ambronn-Festschrift, 1926, S. 362, Abschnitte 7 bis 11) veröffentlicht. Bei dem *LiCl* und *LiJ* sind die entsprechenden Experimente im Gange. Sobald auch diese abgeschlossen sind, werden die vollständigen Druck | Temperatur-Existenzgebiete dieser Systeme veröffentlicht, die Affinitäten der Hydrate untereinander berechnet und der Vergleich mit den entsprechenden, sehr gut bekannten Daten bezüglich der Ammoniakate [vgl. W. Biltz und W. Hansen, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **127**, 1 bis 34 (1923)] vorgenommen werden. Ähnliche Untersuchungen bezüglich der Systeme *Li*-Halogenid | homologe Alkylamine sind von A. Simon (Stuttgart) und Mitarbeiter, bezüglich der Systeme *Li*-Halogenid | homologe Alkohole von uns nahezu abgeschlossen. — Über die koordinationschemische Deutungder Lithiumhalogenidhydrate, namentlich auch von dem neuen Typus $LiX.5H_2O$, sei auf die Veröffentlichung G. F. Hüttig, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **142**, 138 (1925) hingewiesen.

Jena, Physik.-chem. Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität und Prag, Institut für anorg. u. analyt. Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Vorläufige Notiz über die Kristallstruktur einiger Verbindungen von der Zusammensetzung $MG_6 . LR_6$.

Von

O. Hassel.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 1. 27.)

Die Erforschung der Kristallstruktur komplizierterer anorganischer Verbindungen wird sicher wichtige Beiträge zur Aufklärung der Natur der diese Verbindungen aufbauenden chemischen Kräfte liefern können, und dadurch, besonders als Ergänzung der übrigen physikalisch-chemischen Methoden, eine weitergehende Prüfung der Wernerschen Vorstellungen gestatten, wie sie ohne ihre Hilfe möglich ist. Leider sind die Schwierigkeiten bei der Ermittlung solcher Strukturen beträchtlich; sogar in dem Falle, dass die betreffende Substanz im regulären System kristallisiert, die Struktur also einen hohen Grad von Symmetrie besitzt, muss man manchmal zugeben, dass eine eindeutige Lösung des Problems wenig aussichtsreich ist. Wenn es aber trotzdem in einzelnen Fällen gelungen ist Lösungen anzugeben, die man für sehr wahrscheinlich richtig halten muss, so beruht dies vor allem darauf, dass man Verbindungen untersucht hat, die analog gebaut sind, und so die Änderungen studieren konnte, die in der Verteilung der Intensitäten der Röntgeninterferenzen dadurch hervorgebracht werden, dass die einzelnen Atome der Verbindung allmählich durch andere Atome mit anderem Streuungsvermögen ersetzt werden. Durch eine systematische Anwendung dieses Prinzips darf man vielleicht hoffen, sogar ziemlich verwickelte Strukturen mit der Zeit ermitteln zu können.

Es ist eine auffallende Tatsache, dass eine ganze Reihe von Verbindungen, welche die allgemeine Formel $MG_6 . LR_6$ haben, als im trigonalen System kristallisierend angegeben werden. Es liegt die Vermutung nahe, dass hier von den 6 G (und ebenfalls von den 6 R) drei und drei ja vielleicht alle 6 untereinander kristallographisch gleichwertig sind. Es wäre dann die Kristallstruktur trotz der ziemlich grossen Bruttoformel der Substanz doch nicht komplizierter, als dass eine allmähliche Ermittlung derselben nach dem oben erwähnten Prinzip möglich sein müsste. Herr Professor Dr. V. M. Goldschmidt hat uns darauf aufmerksam gemacht, dass die Verbindungen, in denen

$G = H_2O$ und $R = F$, Cl usw. zu setzen sind, besonders schön kristallisieren und deshalb am ehesten sich für röntgenographische Untersuchung eignen dürften. Wir werden unten die wesentlichen Ergebnisse kurz mitteilen, zu denen diese Untersuchungen bis jetzt geführt haben.

Am eingehendsten sind die beiden Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure $ZnSiF_6 . 6H_2O$ und $MgSiF_6 . 6H_2O$ untersucht worden, ausserdem noch die entsprechenden Salze des *Ni*, *Co*, *Fe* und das Salz $ZnZrF_6 . 6H_2O$[1]). Die Diagramme sind durchaus übereinstimmend, die Unterschiede in den Gitterdimensionen sind nicht gross, bei den *Zn*-, *Ni*-, *Co*- und *Fe*-Salzen von H_2SiF_6 sind die Intensitäten fast gleich, für da *Mg*-Salz dagegen deutlich davon verschieden. Die Translationsgruppe wurde zunächst durch Aufnehmen einer Reihe von Drehdiagrammen festgestellt, indem um die trigonale Achsenrichtung, die sich als bevorzugte Wachstumsrichtung der Kristalle auszeichnet, um zwei dazu senkrechte Richtungen und endlich um zwei weitere Richtungen, die beide kürzeren Identitätsperioden des Gitters entsprechen, gedreht wurde. Die Schichtlinienvermessungen und die daraus berechneten Identitätsabstände für $ZnSiF_6$ und $MgSiF_6$ (beide mit $6H_2O$) finden sich in der Tabelle 1.

Die beiden Perioden des *Zn*-Salzes, die auf die trigonale Achsenrichtung senkrecht stehen, verhalten sich sehr angenähert wie $1 : \sqrt{3}$, ($16{\cdot}1 : 9{\cdot}29 = 1{\cdot}73$), wir wählen diese deshalb als Kanten unseres orthohexagonalen Elementarkörpers, die dritte Kante ist dann der trigonalen Achsenrichtung parallel und hat die Länge 9·61 Å. Indem die entsprechende orthohexagonale quadratische Form gebildet wurde, haben wir nach dieser sämtliche Interferenzen des Diagrammes um die trigonale Achsenrichtung indiziert (im ganzen 67 Punkte) und nur Interferenzen gefunden, welche mit einer rhomboedrischen Translationsgruppe verträglich sind. Die entsprechende Rhomboederkante wurde eingestellt

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Seit dem Einreichen des Manuskriptes sind noch weitere trigonale Kristalle der im Text erwähnten Zusammensetzung zur Untersuchung gelangt. Dass das Salz $ZnTiF_6 . 6\,H_2O$ dieselbe Struktur besitzen würde, war ja zu erwarten; interessanter kommt es uns vor, dass die Verbindungen $Co(NH_3)_6Co(CN)_6$ und $Co(NH_3)_6Cr(CN)_6$ ganz analog gebaut sind. Die betreffenden Substanzen und andere wurden uns schon vor einiger Zeit von Herrn Prof. Dr. H. Steinmetz, München in der freundlichsten Weise zur Verfügung gestellt. Die Aufnahmen mit *Fe*-Strahlung ergaben auch, dass die rhomboedrischen Reflexe mit $h + k + l$ ungerade fast ausgelöscht sind, die Ionen $Co(NH_3)_6^{\cdots}$ und $Co(CN)_6'''$ also wirklich die Lagen $[[0, 0, 0]]$ und $[[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]]$ einnehmen. Bei der Durchindizierung der $MgSiF_6$-Diagramme stiessen wir auf einige Interferenzen, die für das vierfach primitive Grundrhomboeder mit $\alpha = 112^\circ\,9'$ sprechen, von denen aber bei den anderen Verbindungen bisher keine Andeutung gefunden wurde. Eine nähere Diskussion dieses Punktes wird auch in einer ausführlichen Publikation gegeben werden.

Tabelle 1.

Drehdiagramme von $ZnSiF_6 . 6H_2O$ und $MgSiF_6 . 6H_2O$ mit Cu-Strahlung aufgenommen, $\lambda = 1{\cdot}54$ Å. Kameraradius $= \frac{5{\cdot}73}{2}$ cm.

2e in Zentimeter	cotg μ	cos μ	I	I im Mittel
1. $ZnSiF_6 . 6H_2O$:				
a) Diagramm um die trigonale Achsenrichtung.				
0·93	0·162	0·160	9·62	9·61
1·95	0·340	0·322	9·57	
3·15	0·550	0·482	9·59	
4·76	0·830	0·639	9·66	
b) Diagramm um die Normale des hexagonalen Prismas:				
0·95	0·166	0·164	9·38	9·29
2·02	0·354	0·334	9·22	
3·32	0·578	0·501	9·22	
5·04	0·880	0·660	9·33	
c) Diagramm um die auf die beiden vorigen senkrechte Richtung:				
0·55	0·096	0·096	16·1	16·1
1·12	0·196	0·193	16·0	
1·73	0·302	0·290	15·9	
2·36	0·412	0·381	16·2	
3·13	0·547	0·480	16·1	
2. $MgSiF_6 . 6H_2O$:				
a) Diagramm um die trigonale Achsenrichtung:				
0·91	0·159	0·157	9·80	9·75
1·92	0·335	0·317	9·72	
3·07	0·537	0·474	9·75	
4·68	0·818	0·634	9·72	
b) Diagramm um die Normale des hexagonalen Prismas:				
0·94	0·164	0·162	9·49	9·43
2·00	0·349	0·329	9·36	
3·21	0·561	0·490	9·44	
4·90	0·857	0·651	9·44	

und ein Drehdiagramm um diese Richtung aufgenommen. Die gefundene Periode erwies sich tatsächlich von der aus den anderen Perioden berechneten Grösse (6·23 Å). Sowohl diese wie die Periode in der Richtung der Kante des (vierfachprimitiven) Wachstumsrhomboeders wurde ausser beim *Zn*-Salz auch noch bei einigen anderen Salzen dieser Reihe durch Drehaufnahmen kontrolliert. Da die Schichtlinienvermessungen keine Präzisionsbestimmung der entsprechenden Perioden gestatten, sehen wir von der Wiedergabe derselben an dieser Stelle

ab und begnügen uns mit der Feststellung, dass die rhomboedrische Translationsgruppe ausser durch Indizierung der Diagramme noch aus der direkten Vermessung von fünf Identitätsperioden eines und desselben Kristalles folgt. Die Indizierung des Diagrammes um die orthohexagonale [001]-Richtung (rhomboedrische [111]-Richtung) für das *Zn*-Salz sowie die Intensitäten für sowohl dieses wie für das *Mg*-Salz gibt die Tabelle 2 wieder[1]).

Tabelle 2. **Indizierung des Drehdiagrammes von $ZnSiF_6 . 6\,H_2O$ um die trigonale Achsenrichtung.**

$2e$ in Zentimeter	$\frac{\vartheta}{2}$		$\frac{\vartheta}{2}$ ber.		Ind. orthohex.	Ind. rhomb.	Int.	Intens. b. *Mg*-Salz
	Grad	Min.	Grad	Min.				
					a) Äquator:			
1·97	9	51	9	30	310	$1\bar{1}0$	s. st.	s. st.
3·43	17	9	16	37	600	$\bar{2}11$	schw.-s. schw.	mst.-schw.
3·92	19	36	19	20	620	$2\bar{2}0$	s. s. schw.	schw.
4·73	23	39			β 640	β $\bar{3}21$	schw.	s. schw.
5·29	26	27	25	55	640	$\bar{3}21$	st.-s. st.	st.-mst.
6·03	30	9	29	40	930	$3\bar{3}0$	mst.	mst.
6·32	31	36			β 12 00	β $\bar{4}22$	schw.	schw.
6·60	33				β 12 20	β $\bar{4}31$	schw.	schw.
7·09	35	27	34	53	12 00	$\bar{4}22$	st.	st.
7·43	37	9	36	40	12 20	$\bar{4}31$	st.	st.
8·38	41	54	41	27	12 40	$4\bar{4}0$	mst.	s. schw.
8·68	43	24			β 12 60	β $\bar{5}41$	s. s. schw.	s. s. schw.
9·30	46	30	46	15	970	$\bar{5}32$	mst.	mst.-st.
9·92	49	36	49	20	12 60	$\bar{5}41$	mst.	s. schw.
11·18	55	54	56	5	β 15 70	$5\bar{5}0$	mst.	s. s. schw.
					15 50			
11·84	59	12	59	25	990	$\bar{6}33$	schw.	
12·18	60	54	61	20	12 80	$\bar{6}42$	schw.	
13·32	66	36	67	10	15 70	$\bar{6}51$	mst.	
					b) Erste Schichtlinie:			
3·03	15	48	15	25	421	$2\bar{1}0$	mst.	mst.
4·14	21	8	20	43	711	$2\bar{2}1$	mst.	st.-mst.
4·61	23	18	23	5	441	$\bar{3}11$	mst.	mst.
5·08	25	43	25	10	731	$3\bar{2}0$	mst.	schw.
5·83	29	25	29		10 01	$\bar{3}22$	schw.	
6·58	33	4	32	37	751	$\bar{4}21$	schw.-mst.	

[1]) Die orthohexagonale quadratische Form lautet:

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}00229\,(h^2 + 3k^2) + 0{\cdot}00642\,l^2.$$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

2 *e* in Zentimeter	$\frac{\vartheta}{2}$		$\frac{\vartheta}{2}$ ber.		Ind. orthohex.	Ind. rhomb.	Int.	Intens. b. *Mg*-Salz
	Grad	Min.	Grad	Min.				
b) Erste Schichtlinie:								
7·24	36	20			10 41	$4\bar{3}0$	s. schw.	
7·89	39	30	39	10	13 11	$\bar{4}32$	s. schw.	
13·21	65	44	66	20	16 61	$\bar{6}43$	mst.	
					19 11	$\bar{6}50$		
					1 11 1			
c) Zweite Schichtlinie:								
1·15	10	55	10	43	202	110	s. st.	s. st.
2·31	14	43	14	25	222	200	schw.	nicht vorh.
3·10	17	50	17	23	512	$2\bar{1}1$	st.	s. st.
4·23	22	48	22	20	532	$3\bar{1}0$	schw.	s. schw.
4·71	24	55	24	27	802	$2\bar{2}2$	mst.	st.
5·16	27		26	30	822	$3\bar{2}1$	st.	mst.
6·35	32	32	32	5	842	$4\bar{2}0$	mst.	schw.
6·71	34	13	33	47	11 12	$3\bar{3}2$	mst.	mst.
7·42	37	32	37	5	11 32	$4\bar{3}1$	mst.	s. schw.
8·11	40	47	40	25	862	$\bar{5}21$	mst.	mst.
8·76	43	52	43	30	11 52	$\bar{4}33$	mst.	mst.
					14 02	$5\bar{3}0$		
9·08	45	22	45	5	14 22	$5\bar{4}1$	schw.-s. schw.	s. schw.
10·05	49	58	49	50	14 42	$5\bar{4}1$	schw.	s. schw.
10·38	51	32	51	25	882	$\bar{6}22$	schw.	s. schw.
10·75	53	12	53		11 72	$\bar{6}31$	schw.-mst.	schw.
11·42	56	22	56	25	17 12	$\bar{5}43$	schw.	schw.
11·75	58		58	5	14 62	$6\bar{4}0$	schw.-mst.	schw.
12·15	59	48	59	50	17 32	$5\bar{5}2$	schw.	s. s. schw.
13·76	67	13	67	50	17 51	$6\bar{5}1$	mst.	schw.
d) Dritte Schichtlinie:								
1·96	17	13	17		313	210	schw.-mst.	nicht beob.
3·59	22	23	21	56	603	300	schw.	mst.
4·20	24	42	24	13	623	$3\bar{1}1$	schw.-mst.	nicht beob.
5·65	30	32	30		913	$4\bar{1}0$	schw.	schw.
					643	$3\bar{2}2$		
6·44	33	54	33	35	063	$4\bar{2}1$	schw.	schw.
7·95	40	25	40	5	12 23	$5\bar{2}0$	s. schw.	s. schw.
					953	$4\bar{3}2$		
9·05	45	14	45	5	12 43	$5\bar{3}1$	s. schw.	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$2e$ in Zentimeter	$\frac{\vartheta}{2}$ Grad	$\frac{\vartheta}{2}$ Min.	$\frac{\vartheta}{2}$ ber. Grad	$\frac{\vartheta}{2}$ ber. Min.	Ind. orthohex.	Ind. rhomb.	Int.	Intens. b. *Mg*-Salz
				d) Dritte Schichtlinie:				
10·09	49	45	49	35	683	$4\bar{4}3$	s. schw.	
10·79	52	48	52	45	393	$5\bar{4}2$	s. schw.	
13·63	64	37	65	20	283	$5\bar{5}3$	s. schw.	
				e) Vierte Schichtlinie:				
2·06	22		21	53	404	220	schw.-mst.	schw.-mst.
3·07	24	20	24	5	424	310	st.	st.
4·46	28	25	28	7	714	$32\bar{1}$	st.	st.
5·01	30	14	29	57	444	400	s. schw.	schw.
5·53	32	3	31	45	734	$4\bar{1}1$	mst.	schw.
6·49	35	30	35	10	10 04	$33\bar{2}$	schw.-s. schw.	schw.-s. schw.
6·92	37	8	36	50	10 24	$4\bar{2}2$	mst.	schw.-s. schw.
7·38	38	50	38	23	754	$5\bar{1}0$	s. schw.	s. s. schw.
8·18	42	15	41	35	10 44	$5\bar{2}1$	schw.-mst.	schw.
8·98	44	55	44	45	13 14	$4\bar{3}3$	s. s. schw.	s. s. schw.
9·81	48	12	47	55	13 34	$5\bar{3}2$	mst.	schw.
					774	$\bar{6}11$		
10·20	49	37	49	30	10 64	$6\bar{2}0$	mst.	schw.
11·43	54	13	54	25	13 54	$6\bar{3}1$	schw.	schw.
11·87	55	50	56	5	16 04	$4\bar{4}4$	schw.	schw.
12·30	57	24	57	45	16 24	$5\bar{4}3$	mst.	schw.
14·36	64	5	63	40	16 44	$6\bar{4}2$	mst.	schw.

Die Zahl der Molekeln im Grundrhomboeder berechnet sich zu 1, wir brauchen also zur Lokalisierung der einzelnen Atome zwei einzählige Lagen, eine für das *Zn*- (*Mg*- usw.) Atom und eine für das *Si*- (*Zr*- usw.) Atom. Falls wir die naheliegende Annahme machen wollen, dass die sechs H_2O und ebenso die sechs F untereinander gleichwertige Lagen einnehmen, haben wir ausserdem zwei sechszählige Punktlagen nötig. Zwei einzählige Punktlagen kommen in den rhomboedrischen Gruppen C_{3i}^2, D_3^7, D_{3d}^5, C_3^4, C_{3v}^5 vor. In den drei ersten lauten die Koordinatenwerte:

$$[\![0, 0, 0]\!] \text{ und } [\![\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}]\!],$$

in den beiden letzten dagegen:

$$[\![u, u, u]\!] \text{ und } [\![v, v, v]\!].$$

Hält man an der Gleichwertigkeit der F oder der H_2O fest, scheidet die Gruppe C_3^4 aus, in C_{3v}^5 lässt diese Gleichwertigkeit sich zwar

realisieren, die Struktur wird aber achtparametrig, so dass diese Raumgruppe vorläufig ausser Betracht gelassen werden muss. In den drei alsdann zur Diskussion stehenden Raumgruppen C_{3i}^2, D_3^7 und D_{3d}^5 liegen die *Zn*- und *Si*-Atome in [[0, 0, 0]] und [[$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$]], falls wir die *F* und die H_2O als gleichwertig postulieren, liegen sie zu 6 und 6 symmetrisch um diese beiden Punktlagen geordnet. Wir halten es für gegeben, dass die sechs *F* das *Si* umgeben, dass also das SiF_6''-Ion im Gitter vorhanden ist; die Frage bleibt dann noch, ob die H_2O-Molekeln diesem Ion oder dem $Zn^{\cdot\cdot}$-Ion am nächsten liegen. Die Annahme erscheint berechtigt, dass, dem stärkeren elektrostatischen Felde des $Zn^{\cdot\cdot}$-Ions entsprechend, dieses als das „hydratisierte“ Ion zu betrachten ist.

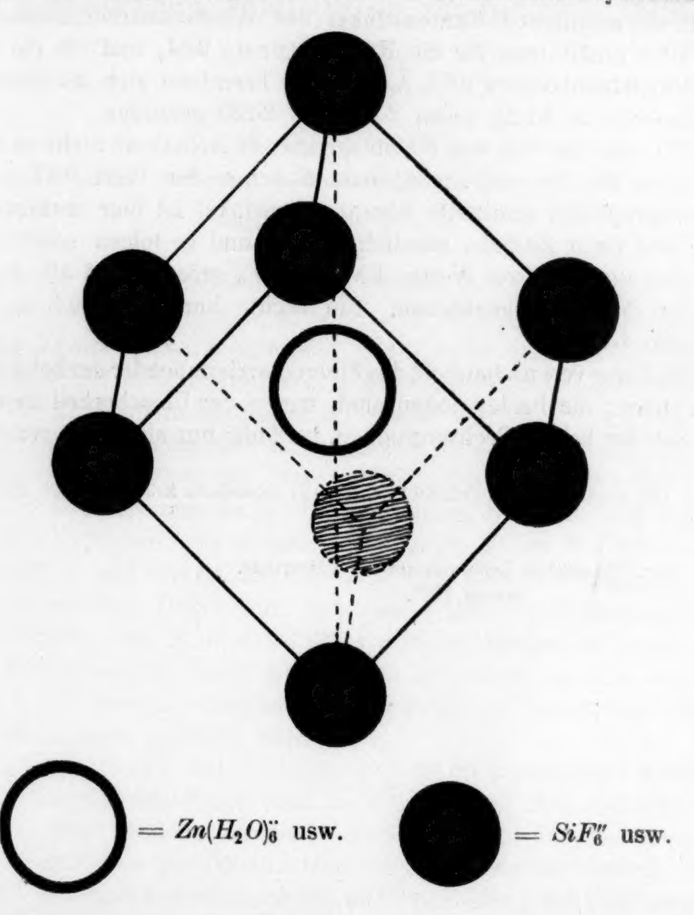
Die sechszähligen Punktlagen und damit die mögliche Gestalt der SiF_6'' und $Zn(H_2O)_6^{\cdot\cdot}$-Ionen ist in den drei Raumgruppen etwas verschieden, in dem allgemeinsten Falle durch drei Parameter bestimmt, infolgedessen muss man damit rechnen, dass die Struktur sechsparametrig ist. Die Berechnung wird infolgedessen sehr mühevoll, und wird wohl erst nach Vergleich der Intensitäten einer sehr grossen Reihe der betreffenden Salze, wo sowohl die beiden einzähligen wie die sechszähligen Lagen von Atomen mit recht stark abweichendem Streuungsvermögen besetzt sind, mit einiger Sicherheit durchführbar sein. Die Annahme, dass die Anordnung der Sechsergruppen dieselbe oktaedrische ist wie in den regulären Hexachlorplatinaten, und die Koordinatenwerte der *F* und H_2O damit von der Form:

$$[[u, 0, 0]],\ [[0, u, 0]],\ [[0, 0, u]],\ [[\bar{u}, 0, 0]],\ [[0, \bar{u}, 0]],\ [[0, 0, \bar{u}]]$$

wie es die Raumgruppe C_{3i}^2 erlaubt [das Rhomboeder ist ja auch nahezu rechtwinklig[1])], ist leicht zu widerlegen, indem die Kristalle in ihrer Ausbildung keineswegs pseudokubisch sind, und die Reflexionen von Ebenen gleicher Indizes, aber mit verschiedenen Vorzeichen ganz verschiedene Intensitäten aufweisen. Die Möglichkeit, dass die Anordnung eine solche fast reguläroktaedrische ist, das Oktaeder aber gegen das zuerst besprochene um die [111]-Richtung um einen Winkel gedreht ist, bleibt immer noch zu diskutieren. Über die Werte der zwei Parameter, die die beiden Entfernungen *Si—F* und *Zn—O* festlegen, kann man sich auf Grund früherer Ergebnisse der Röntgenforschung orientierende Vorstellungen machen, es ist uns aber bis jetzt nicht gelungen mit Hilfe solcher Werte zwei Winkel für die Lage der beiden

1) Der Rhomboederwinkel der Elementarzelle ist beim *Zn*- und ebenso beim *Mg*-Salz fast genau 96°.

Oktaedergruppen relativ zum Achsenkreuz anzugeben, mit deren Hilfe die beobachtete Intensitätsverteilung zufriedenstellend wiedergegeben wird. Es ist also möglich, dass die tatsächliche Form der Sechsergruppen eine weniger „reguläre" ist. Wir hoffen durch systematische



Weiterführung der Arbeit schliesslich eine endgültige Klärung dieser Frage bringen zu können.

Zum Schluss wollen wir nur noch das Ergebnis einer genaueren Bestimmung der Gitterkonstanten bei den *Zn*- und *Mg*-Salzen der Kieselfluorwasserstoffsäure bringen. Es wurden in einer Spektralkamera, deren Radius durch mehrere Steinsalzaufnahmen zu 58·77 mm bestimmt war, Aufnahmen an der Wachstumsfläche ($1\bar{1}0$) angefertigt. Der Abstand

der CuK_β-Reflexion der ersten Ordnung und der CuK_α-Reflexion fünfter Ordnung (die α- und α'-Linien waren hier beide sehr scharf) betrug beim *Zn*-Salz als Mittel zweier Aufnahmen 96·35 mm, was einer Länge der orthohexagonalen *b*-Achse von 9·325 Å entspricht. Mit dem kristallographisch ermittelten Kantenwinkel des Wachstumsrhomboeders von 112° 10′[1]) erhält man für die Raumdiagonale $9{\cdot}64_4$ und für die Kante des Grundrhomboeders $6{\cdot}27_0$ Å. Hieraus berechnet sich die Dichte für das *Zn*-Salz zu 2·150, gegen 2·104 und 2·139 gefunden.

Für das *Mg*-Salz war die entsprechende Aufnahme nicht so scharf, es folgte für die orthohexagonale *b*-Achse der Wert $9{\cdot}47_7$ Å. Der kristallographisch ermittelte Rhomboederwinkel ist hier praktisch derselbe wie beim *Zn*-Salz, nämlich 112° 9′, und es folgen somit für die Perioden dieses Salzes Werte, die um 1·6% grösser sind als die eben für das *Zn*-Salz angegebenen. Die Dichte berechnet sich zu $1{,}78_8$, gefunden 1·788.

Die Figur veranschaulicht das Elementarrhomboeder der betreffenden Substanzen; die beiden Ionen sind, wegen der Unsicherheit betreffend den Bau der beiden Sechsergruppen, vorläufig nur als Kreise gezeichnet.

---

[1]) Die Angaben finden sich bei P. v. Groth: Chemische Kristallographie zusammengestellt.

Oslo, Chemisches Laboratorium der Universität.
Januar 1927.

Der Einfluss der Temperatur auf die Neutralsalzwirkung.

Von

A. Weissberger.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)

(Eingegangen am 26. 1. 27.)

In einer Arbeit gleichen Titels[1]) glauben G. Schmid und R. Olsen zu dem Ergebnis gekommen zu sein, dass die Temperaturunabhängigkeit der Neutralsalzwirkungsformel von Grube und Schmidt[2]) und der spezifischen Neutralsalzwirkung mit deren Erklärung durch Dehydratation der Säure nicht vereinbar ist. Dabei wird die „Dehydratationstheorie“ kurz allgemein und im speziellen in der Form diskutiert, die ihr Bjerrum[3]) gegeben hat. Da A. Hantzsch und A. Weissberger kürzlich[4]) den Zusammenhang von Hydratation und katalytischer Wirksamkeit der Säuren von neuem behandelten, sollen die Ableitungen von Schmid und Olsen im folgenden von diesem Standpunkte aus diskutiert werden. Dabei wird sich zeigen, dass bei Berücksichtigung der Auffassung von H. und W. die Dehydratationstheorie einschliesslich der thermodynamischen Ableitungen Bjerrums nicht in dem von Schmid und Olsen behaupteten Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen dieser Autoren steht.

Nach Hantzsch und Weissberger ist die katalytische Wirksamkeit der Säuren eine Folge ihrer Salzbildung mit dem Substrate der Katalyse. Die Tendenz zu dieser Salzbildung ist für die absoluten Säuren verschieden und für eine jede von ihnen charakteristisch. Beim Auflösen in Wasser wird durch die additive Bildung der Hydroxoniumsalze und deren weitere Hydratisierung ein Teil der Affinität der Säuren verbraucht, ihre Tendenz zur Salzbildung mit dem Substrat der Katalyse und damit ihre katalytische Wirksamkeit also verringert. Vermindert man aber durch Steigerung der Konzentration oder durch Zugabe eines

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 97 (1926).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 19 (1926).
[3]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **109**, 275 (1920).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **125**, 251 (1927).

Neutralsalzes, das sich seinerseits hydratisiert, die Hydratation der Säure, so steigt — wenn die Äquivalentwirksamkeit der absoluten Säure grösser als die ihrer unendlich verdünnten Lösung ist — ihre zur Salzbildung freie Energie und damit ihre katalytische Wirksamkeit. Diese hängt in einer neutralsalzhaltigen Säurelösung also von der Lage des Gleichgewichtes (1) ab.

$$\text{Säure } (H_2O)_a + \text{Salz } (H_2O)_b \rightleftarrows \text{Säure } (H_2O)_c + \text{Salz } (H_2O)_{(a+b-c)} \quad (1)$$

Im Sinne der Ionentheorie ist dieses Gleichgewicht für binäre Elektrolyte folgendermassen zu formulieren:

$$\left.\begin{array}{l} H^{\cdot}\,(H_2O)_d + Me^{\cdot}\,(H_2O)_e + 2\bar{A}'\,(H_2O)_f \rightleftarrows H^{\cdot}\,(H_2O)_g \\ \qquad + Me^{\cdot}\,(H_2O)_h + 2\bar{A}\,(H_2O)_{(d+e+f-g-h)} \end{array}\right\} \quad (2)$$

und unter der Annahme, dass bei einer total ionisierten Säure die Energie der Salzbildung ceteris paribus durch die Hydratation der $H^{\cdot}$-Ionen bestimmt ist, hängt die katalytische Wirksamkeit von dieser Grösse ab.

Eine Verschiebung der Gleichgewichte (1) und (2) durch Veränderung der Temperatur kann eintreten, wenn die Wärmetönung der Summe der Hydratationen auf der einen Seite eine andere als die der entsprechenden Summe auf der anderen Seite der Gleichung ist.

Schmid und Olsen gehen bei ihrer Untersuchung von der Gleichung

$$(H \cdot m\, H_2O)^+ + S \rightleftarrows H^+ + S \cdot n\, H_2O + (m - n)\, H_2O \quad (3)$$

(in der S das Neutralsalz bedeutet) aus und schreiben: „Durch Zusatz eines Neutralsalzes wird die allein messbare Konzentration der wasserfreien Wasserstoffionen vergrössert. Bedenkt man nun, dass die Hydratation zweifellos ein stark wärmegetönter Vorgang ist[1]), und dass die Wärmetönung für die einzelnen Salze bzw. Ionen eine sehr verschiedene ist, so muss man das obige Gleichgewicht als stark wärmegetönt und temperaturabhängig betrachten. Mit der Feststellung, dass der Temperaturkoeffizient der Neutralsalzwirkung gleich Null ist, könnte man danach die Erklärung der Neutralsalzwirkung durch Dehydratationsvorgänge als erledigt betrachten".

Deshalb diskutieren Schmid und Olsen dann die Dehydratationshypothese nur noch in der besonderen Fassung von Bjerrum (siehe unten).

Hierzu ist zu bemerken:

Die Gleichung von Schmid und Olsen (3) stellt den Einfluss einer Zugabe von Neutralsalz zu einer Säurelösung auf die Hydratation der

[1]) Fajans, Ber. d. D. Physik. Ges. **21**, 549 und 709; Naturwiss. **9**, 729 (1921).

$H^{\cdot}$-Ionen dar. Je grösser die Hydratation des Salzes ist, um so weiter ist das Gleichgewicht (3) nach der rechten Seite verschoben.

Ist die Hydratation des Neutralsalzes gleich Null, das Gleichgewicht (3) also völlig nach links verschoben, so wird die Hydratation des H-Ions durch das Neutralsalz natürlich nicht verändert und eine Temperaturänderung hat keinen anderen Einfluss als auf eine Lösung ohne Salzzusatz. Für diese neutralsalzhaltige Lösung ist der gleiche Temperaturkoeffizient der katalytischen Wirksamkeit wie für die neutralsalzfreie zu erwarten.

Andererseits schliesst aber bei Zugabe eines sich hydratisierenden Salzes die grosse Hydratationsenergie des $H^{\cdot}$-Ions eine völlige Verschiebung des Gleichgewichts nach der rechten Seite aus und ganz allgemein muss wegen dieser grossen Affinität der $H^{\cdot}$-Ionen zum Wasser mit der Annahme der Existenz von wasserfreien $H^{\cdot}$-Ionen in wässriger Lösung für diese auch die Annahme einer alleinigen katalytischen Wirksamkeit der $H^{\cdot}$-Ionen fallen.

Danach ist also nur noch ein Gleichgewicht zwischen Hydraten im Sinne der Gleichungen (1) und (2) zu diskutieren.

Dabei ist zu beachten, dass dessen Lage wie oben angegeben von den Summen der Hydratationswärmen abhängt. Nun ist aber, sei es, dass man die Hydratation im Sinne von A. Werner komplexchemisch formuliert oder mit Fajans und Herzfeld[1]) als eine elektrostatische Orientierung der Dipole des Wassers auffasst, in beiden Fällen anzunehmen, dass die freiwerdende Energie nur für die das Ion direkt umgebenden innersten Wasserhüllen einen beträchtlichen Wert hat. Weiter aber werden sich die Durchmesser dieser Wasserhüllen um so mehr gleichen, je weiter sie vom zentralen Ion entfernt sind, je weiter also die Hydratation geht; denn jene Durchmesser werden dann immer weniger durch die Volumina der zentralen Ionen und immer mehr durch die der angelagerten oder orientierten Wassermoleküle bestimmt werden. Das begründet die Annahme, dass die Wärmetönungen der Hydratationen schon bei mässigen Konzentrationen für verschiedene Ionen gleicher Ladung — auch die $H^{\cdot}$- bzw. $H_3O^{\cdot}$-Ionen — einander sehr ähnlich werden.

Damit fällt aber die Folgerung von Schmid und Olsen; denn für eine Verschiebung der Gleichgewichte der Hydratation mit der Temperatur ist, wie Gleichung (1) und (2) zeigen, nicht, wie jene annehmen, die Wärmetönung der Hydratation des Neutralsalzes

[1]) Naturwissenschaften **9**, 733 (1921).

allein, sondern die Differenz dieser mit der der Säure bzw. des $H^{\cdot}$-Ions massgebend.

Dementsprechend sind auch die von Bjerrum angegebenen Formeln anders zu behandeln als es von Schmid und Olsen geschieht, die sagen: „Bei genauerer Überlegung zeigt es sich jedoch, dass unter Umständen, bei besonderer Auffassung des Dehydratationsvorganges die Temperaturunabhängigkeit der Neutralsalzwirkung nicht mit ihr (das ist die Dehydratationstheorie) im Widerspruch zu stehen braucht; und zwar ist es gerade die gegenwärtig aktuelle Auffassung Bjerrums[1]), die wenigstens für verdünnte Lösungen die Temperaturunabhängigkeit der Neutralsalzwirkung sogar fordert".

Bjerrum misst nach Schmid und Olsen[2]) die Neutralsalzwirkung auf die Hydratation des $H^{\cdot}$-Ions durch die Grösse $\left(\frac{p_0}{p}\right)^m$ — p_0 ist der Dampfdruck des reinen Wassers, p derjenige der Lösung, m die Hydratationszahl des $H^{\cdot}$-Ions — deren Temperaturabhängigkeit in neutralsalzhaltigen Lösungen nach S. und O. bestimmt sein soll durch die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$\frac{d \ln \frac{p_0}{p}}{dT} = -\frac{L_v}{RT^2},$$

in der L_v die differentiale Verdünnungswärme des Neutralsalzes ist. Für sehr verdünnte Lösungen ist diese gleich Null und somit Temperaturunabhängigkeit der Neutralsalzwirkung, d. h. das gefundene Ergebnis zu erwarten. Die Berechnung für einige der untersuchten konzentrierten Lösungen durch Schmid und Olsen ergibt aber, da L_v reelle Werte annimmt, eine, wenn auch nicht sehr grosse, Temperaturabhängigkeit der zu erwartenden Neutralsalzwirkung, die das Experiment nicht bestätigt, weshalb nach S. und O. auch die Bjerrumsche „Auffassung der Dehydratation nicht richtig sein kann".

Bei diesen Berechnungen wäre aber nach den oben gemachten Ausführungen zumindest nicht nur die Verdünnungswärme des Salzes, sondern mit entgegengesetztem Vorzeichen auch die des $H^{\cdot}$-Ions, also die Differenz beider Verdünnungswärmen einzusetzen, und zwar beide gemessen in salz- bzw. säurehaltigen Lösungen von entsprechenden Konzentrationen. Da die von Schmid und Olsen berechnete höchste Änderung des Neutralsalzeinflusses bei einer Erwärmung von

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **109**, 275 (1920).

[2]) Loc. cit. 109.

25° auf 45° nur 8·4% beträgt und die Anteile der Hydratationswärmen an jenen Verdünnungswärmen, wie oben angeführt, einander sehr ähnlich sein dürften, wird dann auch diese Änderung verschwinden und auch bei dieser Prüfung die Dehydratationstheorie mit dem experimentellen Ergebnisse von Schmid und Olsen in Einklang stehen.

Es sei aber betont, dass es überhaupt zweifelhaft ist, ob die Temperaturabhängigkeit der Dehydratation ohne weiteres durch Einsetzen der differentialen Verdünnungswärmen in die Clausius-Clapeyronsche Gleichung berechnet werden kann; denn die Verdünnungswärmen stellen sich als Differenzen zumindest zweier grosser Effekte, der Hydratationswärme und der Ionisationsarbeit, dar und die Umkehrung der Verdünnungswärmen z. B. beim Calciumnitrat dürfte mit der Superposition dieser beiden Grössen zusammenhängen.

Schmid und Olsen weisen ferner auf eine „eigenartige Konsequenz der Dehydratationstheorie Bjerrums“ hin, „die nicht die Temperaturabhängigkeit der Neutralsalzwirkung, sondern die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit selbst“ betrifft.

Sie diskutieren das Gleichgewicht

$$H^+ + mH_2O \rightleftarrows (H \cdot mH_2O)^+ \tag{4}$$

und berechnen erstens wegen der Steigerung des Dampfdruckes des Wassers bei einer Temperatursteigerung von 25° auf 45° und einer Hydratation des $H^\cdot$-Ions mit $8\,H_2O$ ein Sinken der Konzentration der wasserfreien $H^\cdot$-Ionen auf das $^1/_{6600}$fache. Gibt man dieser Gleichung auf Grund der Ausführungen auf S. 129 die Gestalt,

$$(H \cdot mH_2O)^\cdot + \text{aq} \rightleftarrows (H \cdot nH_2O)^\cdot + \text{aq} \tag{5}$$

und wählt m und n nur wenig voneinander verschieden, wobei wir einen höheren Wert als 8 annehmen würden, so wird sich der Quotient natürlich der 1 viel mehr nähern.

Zweitens aber wenden Schmid und Olsen auch auf dieses Gleichgewicht die Gleichung der Reaktionsisochore $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$ an, in der K die Konstante der Gleichung (4) ist, und als Hydratationswärme des $H^\cdot$-Ions dessen Gesamthydratationswärme (252 Kalorien) mit dem folgenden Hinweise eingesetzt wird: „Selbstverständlich ist es nicht richtig, die Fajansschen Hydratationswärmen, die sich auf die Gesamthydratation beziehen, anzuwenden auf die Bjerrumschen Betrachtungen, bei denen es sich nur um die acht innersten komplexchemisch gebundenen Wassermolekeln handelt. Immerhin rührt auch

nach Fajans der Hauptteil der Hydratationswärme von den innersten Wassermolekeln her. Nach Grimm[1]) ist schon die Bildung der H_3O^+-Ionen aus H^+ und H_2O mit einer Wärmetönung von 160 kcal. verknüpft."

Das Ergebnis dieser Rechnung ist, dass K und damit auch die proportionale Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Erwärmung von 25° auf 45° auf etwa das 10^{12}fache steigen müssen.

Gerade die innersten Wassermoleküle werden aber im Gegensatz zu diesen Annahmen wegen der Festigkeit ihrer Bindung gegen derartige Temperatursteigerungen unempfindlich sein und nur die geringe Wärmetönung der Bindung der äussersten Wasserhüllen, deren Veränderung zudem von geringerem Einfluss auf die katalytische Wirksamkeit der Säuren ist, dürfte in die Gleichung eingesetzt werden. Mit anderen Worten die Gleichung der Reaktionsisochore ist nicht auf das Gleichgewicht (4) sondern auf (5) anzuwenden.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass die von Schmid und Olsen geltend gemachten Einwände gegen die Erklärung der Neutralsalzwirkung durch eine Dehydratation der Säure nicht gegen die Annahmen von Hantzsch und Weissberger sprechen, auch nicht, wenn man dabei die Dehydratation der $H^{\cdot}$-Ionen durch Neutralsalze auf Grund der thermodynamischen Ableitungen von Bjerrum berechnet.

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 476 (1925).

Magnetismus und periodisches System[1].

Von

Rudolf Ladenburg.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 29. 1. 27.)

1. Vor einigen Jahren habe ich auf den Zusammenhang hingewiesen, den das Auftreten paramagnetischer Eigenschaften, farbiger Verbindungen und wechselnder positiver Wertigkeit mit der Stellung der Elemente im periodischen System und mit der Elektronenanordnung in den Atomen besitzt[2]. Dass Farbigkeit sowohl als Paramagnetismus mit den periodischen Eigenschaften der Elemente in Beziehung stehen, war seit langem bekannt. Aber man erkennt einen inneren Zusammenhang der genannten Erscheinungen mit dem chemischen Charakter der Elemente und dem Aufbau ihrer Atome aus Elektronen zunächst wenigstens nicht deutlich, wenn man die Elemente selbst betrachtet, vor allem, weil die freien gasförmigen Atome (ausser den Edelgasatomen) in ihren magnetischen Eigenschaften noch zu wenig untersucht und weil wir über die Elektronenanordnung der Atome im festen Zustand, wo solche magnetischen Messungen vorliegen, nicht genügend unterrichtet sind. Vielmehr muss man, wie ich damals zeigte, die Eigenschaften der Ionen betrachten; diese sind in wässeriger Lösung oder auch im Kristallverbande gut untersucht und die Verteilung ihrer Elektronen auf die einzelnen Schalen oder Gruppen ist zum Teil sogar besser bekannt als bei den neutralen Atomen. Eine Betrachtung von Ionenmagnetismus war damals nur von W. Kossel

---

[1] Vorgetragen in der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 13. Dezember 1926.

[2] Naturw. **8**, 6 (1920); Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 263 (1920) (diese Arbeit wird im folgenden durch die Angabe a. a. O. zitiert). Weitere hieran anknüpfende Untersuchungen über diesen Zusammenhang rühren her von M. B. Cabrera: Diskussion der Beziehung des Paramagnetismus zum Atombau, vgl. Journ. d. Phys. et le Rad. (6) **3**, 445 (1922); **6**, 241, 273 (1925), woselbst weitere Literaturangaben; ferner von J. Meisenheimer: Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Farbe und Molekülbau, Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 304 (1921); vgl. auch W. Biltz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **127**, 169, 372 (1923); schliesslich von K. Grimm: Unterscheidung der verschiedenen Arten von Ionen [Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 353 (1921); **101**, 403 (1922); **102**, 113 (1922)] usw.

für gewisse paramagnetische und von F. Haber für einige diamagnetische Ionen mit Erfolg durchgeführt[1]). Das Ergebnis meiner damaligen Untersuchungen liess sich in dem Satz zusammenfassen: Nur diejenigen Ionen, die eine nicht vollständig mit Elektronen besetzte und daher unsymmetrische „Zwischenschale" aufweisen, zeigen jene spezifischen Eigenschaften, speziell den Paramagnetismus[2]); dagegen sind alle Ionen, die nur abgeschlossene Edelgasschalen oder vollständig besetzte „Zwischenschalen" enthalten (ebenso wie die Edelgase selbst) diamagnetisch. Dabei ist vorausgesetzt, dass nur solche Fälle betrachtet werden, in denen sich die Eigenschaften der Ionen vom Anion und vom Medium (Kristallverband, Lösungsmittel) im wesentlichen unabhängig zeigen. Die Komplexbildung, durch welche der chemische Charakter eines Ions, wie bekannt, unter Umständen völlig verändert werden kann, vermag auch das magnetische Verhalten weitgehend zu beeinflussen.

Der genannte Zusammenhang ist inzwischen durch Vervollständigung der magnetischen Messungen und durch die Fortschritte der Quantentheorie zum Range einer Gesetzmässigkeit emporgewachsen, die anscheinend ohne Ausnahme für alle chemischen Stoffe Gültigkeit besitzt. Hierauf ist in letzter Zeit von verschiedenen Seiten hingewiesen worden, da die Symmetrie und die Kompensation der magnetischen Momente der Elektronen der vollständig besetzten Schalen bzw. Gruppen als ihre charakteristische Eigenschaft anzusehen ist[3]).

Es sei mir gestattet, diesen Gegenstand, der ausserhalb des engeren Kreises der theoretischen Physiker wenig bekannt geworden ist, hier

---

[1]) W. Kossel, Ann. d. Physik **49**, 261 (1916); F. Haber, Ber. Berl. Akad. 1919, S. 90. Spätere Behandlung dieses Gegenstandes bei W. Pauli jun., Zeitschr. f. Physik **2**, 201 (1920); G. Joos, Zeitschr. f. Physik **19**, 347 (1923).

[2]) Diese „Zwischenschalen" wurden damals auf Grund der genannten physikalischen und chemischen Eigenschaften eingeführt und bald darauf von Bohr quantentheoretisch durch Einführung der Untergruppen begründet [siehe N. Bohr, Zeitschr. f. Physik **9**, 50 (1922); siehe auch drei Aufsätze über Atombau, S. 123, 1922].

[3]) Vgl. besonders A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. **26**, 70 (1925); K. Grimm und A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Physik **36**, 36 (1926); W. Pauli jun., Handbuch der Physik **23**, Kap. 1, III; siehe auch das kürzlich erschienene Buch von E. C. Stoner, Magnetism and Atomic Structure, London 1926. Vgl. ferner eine Reihe von Arbeiten von G. N. Lewis, der ohne Kenntnis der Untersuchungen des Verfassers seine „magnetochemische Theorie" aufgestellt hat; sie beruht bekanntlich auf der Bedeutung der Bildung von Elektronenpaaren bei chemischer Bindung und auf deren magnetischer Kompensation, die sich darin offenbart, dass die weit überwiegende Zahl aller chemischen Verbindungen eine gerade Zahl von Valenzelektronen besitzt und diamagnetisch ist. (Siehe Trans. Farad. Soc. Nr. 56, 19 (2) 1923, S. 423; Chem. Rev. I, Nr. 2, Juli 1924, S. 233 usw.)

möglichst einfach und kurz zusammengefasst darzustellen, auch auf die Gefahr hin, teilweise Bekanntes zu wiederholen. Zugleich wird sich bei Prüfung der Frage, wieweit sich jene Gesetzmässigkeit wirklich allgemein bewährt, die Erkenntnis ergeben, dass die „Zwischenschalatome“ („Übergangselemente“), die als Ionen in ungesättigtem Zustand paramagnetisch sind, in ihren gesättigten Verbindungen eine besondere magnetische Eigenschaft, nämlich einen extrem schwachen, anscheinend temperaturunempfindlichen Rest von Paramagnetismus besitzen.

2. Die quantentheoretische Deutung des periodischen Systems hat, insbesondere durch Untersuchungen von Bohr, Sommerfeld, Landé, Pauli, Heisenberg, Stoner und Hund[1]) einen Stand erreicht, der erlaubt, gestützt auf die Untersuchungen der Spektren, bei jedem Element die Verteilung der Elektronen fast vollständig eindeutig anzugeben. Das Wesentliche ist die Charakterisierung der einzelnen Elektronen jedes Atoms durch die Hauptquantenzahl n, die Nebenquantenzahl k und die innere Quantenzahl j, die durch die optischen und die Röntgenspektren fast eindeutig festgelegt sind. Die Realität bestimmter Bahnformen und die der Atombilder selbst erscheint allerdings — besonders auf Grund der neuesten Entwicklung der Quantentheorie durch Born, Heisenberg und Schrödinger — zweifelhaft. Trotzdem wird im folgenden von dieser Vorstellung so weit Gebrauch gemacht, als es zur anschaulichen Deutung der Quantenzahlen nötig ist.

Man hat früher, als die Vorstellungen noch primitiver waren, als Grundlage der Verteilung Gruppen von Elektronen angenommen, die in aufeinander folgenden Schalen den positiven Atomkern wie die Schalen einer Zwiebel umhüllen. Diese einfache Zwiebelvorstellung ist gefallen, aber die Schalen sind in der Bohrschen Theorie des periodischen Systems geblieben, wenn sie sich auch nicht mehr umhüllen, sondern in einer etwas weniger anschaulichen Art durchdringen. Man kennzeichnet bekanntlich die einzelnen Schalen oder Gruppen in einfacher Weise durch die sogenannte Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3 \ldots$; sie kann etwa als Mass des grössten Durchmessers der Bahn dienen, die die Elektronen bei ihrer elliptischen Planetenbewegung um den sie anziehenden Zentralkern als Brennpunkt beschreiben. Bei den leichtesten Elementen, dem *H* und dem *He*, gibt es nur eine Gruppe von Elektronen im Atom mit der Hauptquantenzahl $n = 1$; in

[1]) Literatur siehe z. B. Handbuch der Physik **23**, Kap. 1, Ziffer 31—47 (Verfasser W. Pauli jr.); ferner bei F. Hund, Zeitschr. f. Physik **33**, 345 (1925).

den Atomen *Li* bis *Ne* tritt eine zweite Elektronengruppe mit $n = 2$ zur ersten hinzu, in der Periode *Na* bis *Ar* enthält jedes Atom ausser den vorgenannten Gruppen eine dritte mit $n = 3$ usf., bis in den letzten Elementen, die die siebente Periode des periodischen Systems beginnen, jeden Atomkern sieben verschiedene Elektronengruppen umkreisen, die durch die Grösse ihres Bahndurchmessers unterschieden und der Reihe nach durch die Zahlen $n = 1, 2, 3 \ldots$ bis 7 gekennzeichnet sind. Im allgemeinen hat ein Atom viele Elektronen der gleichen Gruppe, d. h. derselben Hauptquantenzahl n. Aber die Elektronen, die ein und derselben Gruppe angehören, zerfallen in Untergruppen, die durch feinere Eigenschaften ihrer Bewegungsweise definiert sind. Man unterscheidet diese Untergruppen durch die Grösse der „Nebenquantenzahl“ k; dabei ist k kleiner, höchstens gleich n. Zum Beispiel zerfällt die Gruppe $n = 4$ in die Untergruppen $k = 1, 2, 3, 4$. Durch die Grösse von k (zusammen mit der von n) ist die kleine Achse und die Exzentrizität der elliptischen Bahn bestimmt, so dass diese um so gestreckter verläuft, je kleiner k ist, und um so kreisähnlicher, je näher k mit der Hauptquantenzahl n übereinstimmt. Mit diesen zwei Reihen von Quantenzahlen kann man bekanntlich die gröbsten Eigenschaften der Spektren beschreiben, die verschiedenen Linien einer Serie (n) und die verschiedenen Serienarten (k). Aber es gibt noch eine zweite, weitere Verfeinerung in der Kennzeichnung der Elektronenbewegung, die sich in der Multiplettstruktur (z. B. dem D-Liniendublett) äussert; mit ihrer Hilfe vermag man die Elektronen einer und derselben Untergruppe abermals zu unterteilen. Hierzu dient die Sommerfeldsche „innere“ Quantenzahl j, die für ein einzelnes Elektron im allgemeinen die zwei Werte $j = k - \frac{1}{2}$ und $k - \frac{3}{2}$ annehmen kann; für $k = 1$ gibt es erfahrungsgemäss nur den einen Wert $j = \frac{1}{2}$. Zugleich charakterisiert j den gesamten mechanischen Drehimpuls (das Impulsmoment) der Elektronenbewegung und damit das magnetische Moment des Elektrons. Die Ursache und Art dieser weiteren Verfeinerung der Bewegung war lange strittig, heute nimmt man wohl allgemein an, dass sie von der Eigenrotation des Elektrons (englisch „spinning“ genannt) herrührt, d. h. von der Kreiselbewegung des um seine eigene Achse rotierenden Elektrons, das also nicht mehr als Punkt angesehen wird. Die zwei verschiedenen j-Werte jedes n_k-Elektrons kann man etwa den zwei Rotationsmöglichkeiten (rechts- und linksherum relativ

zur Bahnbewegung) zuordnen[1]). Wir wollen übrigens, abweichend von der in der spektroskopischen Literatur üblichen Berechnung, der einfacheren Schreibweise zuliebe statt j die Zahl $J = j + \frac{1}{2}$ benutzen, die mithin für ein einzelnes Elektron die ganzzahligen Werte $J = k$ oder $J = k - 1$ annimmt[2]); für $k = 1$ gibt es nur den einen Wert $J = 1$.

Schliesslich weiss man aus dem Zeemann-Effekt, dass jede Elektronenbahn in einem Magnetfeld verschiedene, ebenfalls quantenmässig ausgezeichnete Lagen gegen die Feldachse einnehmen kann, und zwar gibt es zu einer durch die Quantenzahl j (bzw. J) gekennzeichneten Bahn $2j + 1$ (bzw. $2J$) verschiedene Einstellmöglichkeiten. Da nun $J = k$ oder $k - 1$ ist, enthält eine Untergruppe der Quantenzahl k im ganzen $2k + 2(k-1) = 2(2k-1)$ Elektronen, und eine Gruppe der Hauptquantenzahl n enthält $2(2n - 1 + 2n - 3 + \cdots + 3 + 1) = 2n^2$ Elektronen[3]). Dies ist die quantentheoretische Deutung der in den einzelnen Perioden enthaltenen Elementzahlen $2 = 2 \cdot 1^2$, $8 = 2 \cdot 2^2$, $18 = 2 \cdot 3^2$ und $32 = 2 \cdot 4^2$, da in einer Periode so viele Elemente sind, wie Elektronen in der entsprechenden Hauptgruppe (vgl. die folgende kleine Tabelle).

Hauptquantenzahl . .	$n = 1$	2			3					4						
Nebenquantenzahl . .	$k = 1$	1	2		1	2		3		1	2		3		4	
Innere Quantenzahl .	$J = 1$	1	1	2	1	1	2	2	3	1	1	2	2	3	3	4
Anzahl im Magnetfeld $2J$.	$= 2$	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8
Summiert $2(2k-1)$	$= 2$	2	6		2	6		10		2	6		10		14	
„ $2n^2$	$= 2$	$8 = 2 \cdot 2^2$			$18 = 2 \cdot 3^2$					$32 = 2 \cdot 4^2$						

[1]) Nach der Quantenmechanik besitzt eine Bahn der Quantenzahl k ein „Drehmoment“ l (vom Betrage $\frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$), wobei $l = k - 1$ ist. Ferner hat das Elektron einen „Eigenimpuls“ $r = \frac{1}{2}$ (vom genauen Betrage $\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}}$). Die Quantenzahl j erhält man als Vektorsumme aus l und r, so dass bei einem einzelnen Elektron $j = l \pm \frac{1}{2}$ ist. Die s-Bahn, $l = 0$, hat hiernach kein Drehmoment (also auch keinen bestimmten Rotationssinn), aber das „Gesamtmoment“ $j = \frac{1}{2}$.

[2]) Dies genügt für die Beschreibung des periodischen Systems, aber nicht für die vollständige Beschreibung der Spektren.

[3]) Z. B. gibt es für $n = 4$ die Untergruppen $k = 1, 2, 3, 4$ mit den zweiten Untergruppen $J = 1$, 1 und 2, 2 und 3, 3 und 4, und da jede mit 2 J-Elektronen besetzt ist, gibt dies $2(1 + 3 + 5 + 7) = 32 = 2 \cdot 4^2$ Elektronen.

Ein einzelnes Elektron hat stets ein von 0 verschiedenes mechanisches und magnetisches Moment. Dagegen können sich zwei oder allgemeiner eine gerade Zahl von Elektronen magnetisch kompensieren[1]). Man findet das resultierende magnetische Moment einer Reihe von Elektronen, indem man ihre Momente wie Vektoren geometrisch zusammensetzt. Für unsere Betrachtungen ist es von grundlegender Bedeutung, dass diese Zusammensetzung bei einer vollständig mit Elektronen besetzten Untergruppe, d. h. der 2, 6, 10 oder 14 Elektronen der Untergruppen $k = 1, 2, 3$ oder 4, ein geschlossenes Vieleck, also den Gesamtwert $j = 0$ ergeben, d. h. dass diese vollständig besetzten Untergruppen theoretisch kein magnetisches Moment besitzen[2]).

3. Wir können nun eine Tabelle des periodischen Systems aufstellen, bei der jedem Elemente nicht nur die der Ordnungszahl entsprechende, wohl bekannte Gesamtzahl Z der Elektronen des Elementes beigeschrieben, sondern auch die Verteilung der Elektronen auf Gruppen verschiedener Hauptquantenzahl n, innerhalb der Gruppen auf Untergruppen, und schliesslich innerhalb der Untergruppen auf zweite Untergruppen vermerkt ist; und zwar sollen sich die Zahlen k und J auf die einzelnen, in den Untergruppen vorhandenen Elektronen beziehen. Um die uns hier in erster Linie interessierenden magnetischen Eigenschaften anschaulich hervortreten zu lassen, muss man aber dieses übliche Schema nach dem eingangs Gesagten in einer Hinsicht verändern. Man muss nämlich überall (natürlich ausser bei den Edelgasen) die Elektronenanordnung der Ionen und nicht die der neutralen Atome eintragen. Dies ist in den Tabellen 1 und 2 geschehen. Hier sind die positiven und negativen, einwertigen und mehrwertigen Ionen durch entsprechende Symbole gekennzeichnet; ausser der Gesamtzahl der Elektronen im Atom (Z) ist ferner die Gesamtzahl der Elektronen im Ion ($\bar{Z}$) angegeben, die bei den negativen Ionen um eine oder mehrere Einheiten grösser, bei den positiven um eine oder mehrere Einheiten kleiner ist als die Elektronenzahl im Atom. Die danebenstehende Aufteilung auf Gruppen, Untergruppen und zweite Untergruppen weist dementsprechend als Summe dieselbe Anzahl von Elektronen auf, die zuvor als die Anzahl der Elektronen des Ions in der Vertikalspalte unter $\bar{Z}$ steht. In der Tabelle fehlen Angaben über

[1]) Vgl. die eingangs zitierten Arbeiten von Lewis, der anzunehmen scheint, dass sich zwei Elektronen magnetisch stets kompensieren, was nicht notwendig und wahrscheinlich auch tatsächlich nicht stets der Fall ist (vgl. Anm. 3, S. 144).

[2]) Vgl. A. Sommerfeld, a. a. O.

die Elemente, deren freie Ionen nicht bekannt oder wenigstens bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften, auf die es uns hier besonders ankommt, nicht genügend untersucht sind. Von den Elementen 40 bis 46, sowie 71 bis 78 wird noch besonders zu sprechen sein (siehe Ziffer 5). Die unseren Tabellen zugrunde gelegte Elektronenverteilung der Elemente ist im wesentlichen die nach Stoner[1]) abgeänderte Bohrsche, die auf die quantentheoretische Deutung der spektroskopischen Tatsachen gegründet ist. Es ist eine wesentliche Stütze dieser Elektronenverteilung, dass sich ihr die wichtigsten chemischen Eigenschaften, und wie wir sehen werden und worauf es uns hier besonders ankommt, auch die magnetischen Eigenschaften in einfacher und vollständiger Weise einfügen.

Eine nähere Betrachtung der Tabellen lehrt den charakteristischen Bau der verschiedenen Arten von Ionen, auf die zuerst von Kossel[2]) und vom Verfasser[3]), später besonders eingehend im Zusammenhang mit den chemischen Eigenschaften von Grimm[4]) hingewiesen worden ist. Die weit überwiegende Zahl der Ionen enthält nur vollständig abgeschlossene Untergruppen mit 2 oder $2 + 4 = 6$, $4 + 6 = 10$ oder $6 + 8 = 14$ Elektronen. Dies gilt auch für die in verschiedener Wertigkeit vorkommenden Ionen der Elemente *Sn*, *Sb*, *Te*, *Tl*, *Pb*, *Bi* und ist deshalb ein wichtiger Hinweis für die energetischen Verhältnisse bei der Ionenbildung[5]).

Nur zwei Gruppen von Ionen aufeinander folgender Elemente — und diese werden unser ganz besonderes Interesse erregen — nämlich $Ti^{\cdots} - Cu^{\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdots} - Yb^{\cdots}$, sowie die $U^{\cdots\cdot}$-Ionen besitzen „unvollständig“ besetzte Untergruppen.

Diese Untergruppen sind es nämlich, die vom Verfasser früher als Zwischenschalen bezeichnet und für die magnetischen und Farbeigen-

---

[1]) Phil. Mag. **48**, 719 (1924); siehe auch Main Smith, Chemistry and Atomic Structure, London 1924, vgl. dazu A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. **26**, 70 (1925), sowie K. Grimm und A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Physik **36**, 36 (1926). Übrigens entspricht die Unterteilung der 18 Elektronen in $8 + 4 + 6$ und der 32 Elektronen in $8 + 4 + 6 + 6 + 8$ der ursprünglich vom Verfasser auf Grund der chemisch-physikalischen Eigenschaften und aus Symmetriebetrachtungen vorgeschlagenen Anordnung, die aber von Bohr zunächst in $6 + 6 + 6$ bzw. $8 + 8 + 8 + 8$ abgeändert wurde.

[2]) Ann. d. Physik **49**, 229 (1916).

[3]) a. a. O.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 353 (1921); **101**, 403 (1923); Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 75 (1922); siehe auch Grimm und Sommerfeld, a. a. O. Vgl. hierzu auch die mehrfach genannten Arbeiten von G. N. Lewis.

[5]) Vgl. auch Grimm und Sommerfeld, a. a. O.

Tabelle 1.
Elektronenanordnung der Ionen und Vorzeichen ihrer Suszeptibilität.

			$n =$	1	2			3					4				
			$k =$	1	1	2		1	2		3		1	2		3	
			$J =$	1	1	1	2	1	1	2	2	3	1	1	2	2	3
Z		$\overline{Z}$	Suszept. $\varkappa$	K_{11}	L_{11}	L_{21}	L_{22}	M_{11}	M_{12}	M_{22}	M_{32}	M_{33}	N_{11}	N_{21}	N_{22}	N_{32}	N_{33}
1	(H')	2		2													
2	He		—	2													
3	$Li^{\cdot}$	2	—	2													
4	$Be^{\cdot\cdot}$	2	—	2													
5	($B^{\cdot\cdot\cdot}$)	2	—	2													
6	($C^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$)	2	—	2													
8	O''	10	—	2	2	2 + 4											
9	F'	10	—	2	2	2 + 4											
10	Ne		—	2	2	2 + 4											
11	$Na^{\cdot}$	10	—	2	2	2 + 4											
12	$Mg^{\cdot\cdot}$	10	—	2	2	2 + 4											
13	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	10	—	2	2	2 + 4											
14	($Si^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$)	10	—	2	2	2 + 4											
16	S''	18	—	2	2	2 + 4		2	2 + 4								
17	Cl'	18	—	2	2	2 + 4		2	2 + 4								
18	A		—	2	2	2 + 4		2	2 + 4								
19	$K^{\cdot}$	18	—	2	2	2 + 4		2	2 + 4								
20	$Ca^{\cdot\cdot}$	18	—	2	2	2 + 4		2	2 + 4								
21	$Sc^{\cdot\cdot\cdot}$	18	— ?	2	2	2 + 4		2	2 + 4								
22	($Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$)	18	— ?	2	2	2 + 4		2	2 + 4								
22	**$Ti^{\cdot\cdot\cdot}$**	19	+	2	2	2 + 4		2	2 + 4		1						
23	**($V^{\cdot\cdot\cdot}$)**	20	+	2	2	2 + 4		2	2 + 4		2						
23	**($V^{\cdot\cdot}$)**	21	+	2	2	2 + 4		2	2 + 4		3						
24	**$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$**	21	+	2	2	2 + 4		2	2 + 4		3						
24	**$Cr^{\cdot\cdot}$**	22	+	2	2	2 + 4		2	2 + 4		4						
25	**($Mn^{\cdot\cdot\cdot}$)**	22	+	2	2	2 + 4		2	2 + 4		4						
25	**$Mn^{\cdot\cdot}$**	23	+	2	2	2 + 4		2	2 + 4		5						
26	**$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$**	23	+	2	2	2 + 4		2	2 + 4		5						
26	**$Fe^{\cdot\cdot}$**	24	+	2	2	2 + 4		2	2 + 4		6						
27	**$Co^{\cdot\cdot}$**	25	+	2	2	2 + 4		2	2 + 4		7						
28	**$Ni^{\cdot\cdot}$**	26	+	2	2	2 + 4		2	2 + 4		8						
29	**$Cu^{\cdot\cdot}$**	27	+	2	2	2 + 4		2	2 + 4		9						
29	$Cu^{\cdot}$	28	—	2	2	2 + 4		2	2 + 4		4 + 6						
30	$Zn^{\cdot\cdot}$	28	—	2	2	2 + 4		2	2 + 4		4 + 6						
31	$Ga^{\cdot\cdot\cdot}$	28	—	2	2	2 + 4		2	2 + 4		4 + 6						
33	($As^{\cdot\cdot\cdot}$)	30	—	2	2	2 + 4		2	2 + 4		4 + 6		2				
35	Br'	36	—	2	2	2 + 4		2	2 + 4		4 + 6		2	2 + 4			
36	Kr			2	2	2 + 4		2	2 + 4		4 + 6		2	2 + 4			
37	$Rb^{\cdot}$	36	—	2	2	2 + 4		2	2 + 4		4 + 6		2	2 + 4			
38	$Sr^{\cdot\cdot}$	36	—	2	2	2 + 4		2	2 + 4		4 + 6		2	2 + 4			
39	$Y^{\cdot\cdot\cdot}$	36	— ?	2	2	2 + 4		2	2 + 4		4 + 6		2	2 + 4			
40	($Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$)	36	— ?	2	2	2 + 4		2	2 + 4		4 + 6		2	2 + 4			

Tabelle 2.

(Fortsetzung von Tabelle 1.)

			$n =$	1	2	3	4						5					6				
			$k =$	1	—	—	1	2	3		4		1	2		3		1.	2		3	
			$J =$	1					2	3	3	4	1	1	2	2	3	1	1	2	2	3
Z		$\overline{Z}$	Suszept. $\varkappa$	K	L	M	N_1	N_2	N_{32}	N_{33}	N_{43}	N_{44}	O_{11}	O_{21}	O_{22}	O_{32}	O_{33}	P_{11}	P_{21}	P_{22}	P_{32}	P_{33}
47	$Ag^{\cdot}$	46	—	2	8	18	8		4 + 6													
48	$Cd^{\cdot\cdot}$	46	—	2	8	18	8		4 + 6													
49	$In^{\cdot\cdot\cdot}$	46	—	2	8	18	8		4 + 6													
50	$(Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot})$	46	—	2	8	18	8		4 + 6													
50	$Sn^{\cdot\cdot}$	48	—	2	8	18	8		4 + 6				2									
51	$(Sb^{\cdot\cdot\cdot})$	48	—	2	8	18	8		4 + 6				2									
52	$(Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot})$	48	—	2	8	18	8		4 + 6				2									
53	J'	54	—	2	8	18	8		4 + 6				2	2 + 4								
54	X			2	8	18	8		4 + 6				2	2 + 4								
55	$Cs^{\cdot}$	54	—	2	8	18	8		4 + 6				2	2 + 4								
56	$Ba^{\cdot\cdot}$	54	—	2	8	18	8		4 + 6				2	2 + 4								
57	$La^{\cdot\cdot\cdot}$	54	—	2	8	18	8		4 + 6				2	2 + 4								
58	**$Ce^{\cdot\cdot\cdot}$**	55	+	2	8	18	8		4 + 6		**1**		2	2 + 4								
59	**$Pr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$**	55	+	2	8	18	8		4 + 6		**1**		2	2 + 4								
59	**$Pr^{\cdot\cdot\cdot}$**	56	+	2	8	18	8		4 + 6		**2**		2	2 + 4								
60	**$Ne^{\cdot\cdot\cdot}$**	57	+	2	8	18	8		4 + 6		**3**		2	2 + 4								
62	**$Sm^{\cdot\cdot\cdot}$**	59	+	2	8	18	8		4 + 6		**5**		2	2 + 4								
63	**$Eu^{\cdot\cdot\cdot}$**	60	+	2	8	18	8		4 + 6		**6**		2	2 + 4								
64	**$Gd^{\cdot\cdot\cdot}$**	61	+	2	8	18	8		4 + 6		**7**		2	2 + 4								
65	**$Tb^{\cdot\cdot\cdot}$**	62	+	2	8	18	8		4 + 6		**8**		2	2 + 4								
66	**$Dy^{\cdot\cdot\cdot}$**	63	+	2	8	18	8		4 + 6		**9**		2	2 + 4								
67	**$Ho^{\cdot\cdot\cdot}$**	64	+	2	8	18	8		4 + 6		**10**		2	2 + 4								
68	**$Er^{\cdot\cdot\cdot}$**	65	+	2	8	18	8		4 + 6		**11**		2	2 + 4								
69	**$Tu^{\cdot\cdot\cdot}$**	66	+	2	8	18	8		4 + 6		**12**		2	2 + 4								
70	**$Yb^{\cdot\cdot\cdot}$**	67	+	2	8	18	8		4 + 6		**13**		2	2 + 4								
71	$Cp^{\cdot\cdot\cdot}$	68	— ?	2	8	18	8		4 + 6		6 + 8		2	2 + 4								
72	$(Hf^{\cdot\cdot\cdot\cdot})$	68	— ?	2	8	18	8		4 + 6		6 + 8		2	2 + 4								
80	$Hg^{\cdot\cdot}$	78	—	2	8	18	8		4 + 6		6 + 8		2	2 + 4		4 + 6						
81	$Tl^{\cdot\cdot\cdot}$	78	—	2	8	18	8		4 + 6		6 + 8		2	2 + 4		4 + 6						
81	$Tl^{\cdot}$	80	—	2	8	18	8		4 + 6		6 + 8		2	2 + 4		4 + 6		2				
82	$Pb^{\cdot\cdot}$	80	—	2	8	18	8		4 + 6		6 + 8		2	2 + 4		4 + 6		2				
83	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	80	—	2	8	18	8		4 + 6		6 + 8		2	2 + 4		4 + 6		2				
86	Em			2	8	18	8		4 + 6		6 + 8		2	2 + 4		4 + 6		2	2 + 4			
88	$Ra^{\cdot\cdot}$	86	—	2	8	18	8		4 + 6		6 + 8		2	2 + 4		4 + 6		2	2 + 4			
89	$Ac^{\cdot\cdot\cdot}$	86		2	8	18	8		4 + 6		6 + 8		2	2 + 4		4 + 6		2	2 + 4			
90	$Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	86	—	2	8	18	8		4 + 6		6 + 8		2	2 + 4		4 + 6		2	2 + 4			
92	**$(U^{\cdot\cdot\cdot\cdot})$**	88	+	2	8	18	8		4 + 6		6 + 8		2	2 + 4		4 + 6		2	2 + 4		2	

schaften der Ionen verantwortlich gemacht wurden. Die betreffenden Elektronenzahlen sind in unseren Tabellen durch Fettdruck hervorgehoben; dadurch soll ihre besondere Bedeutung für den hier besprochenen Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften betont werden. Eine Unterteilung der Elektronen dieser unvollständigen Untergruppen auf zweite Untergruppen gemäss den zwei möglichen J-Werten ist nicht vorgenommen, da sie nicht feststeht, ausserdem für unsere Betrachtung nicht erforderlich ist[1]).

Literaturangaben zu Tabelle 1 und 2.

Die meisten Angaben über den magnetischen Charakter der einfachen anorganischen Verbindungen sind den Untersuchungen von J. Koenigsberger[2]), St. Meyer[3]) und P. Pascal[4]) entnommen. $B(OH)_3$ wurde von G. Meslin[5]), CH_4 von G. Quincke[6]), As in der Verbindung As_2O_3 von St. Meyer[3]) untersucht. Die stark paramagnetischen Ionen des *Cr*, *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni* und *Cu* sind vielfach, neuerdings von P. Weiss, sowie B. Cabrera und ihren Schülern, meist exakt in weiten Konzentrationsintervallen und in ihrer Temperaturabhängigkeit gemessen worden; die zahlreichen Arbeiten finden sich in den zusammenfassenden Berichten von Weiss[7]) und Cabrera[8]). *Mn* wurde ferner als MnO_2 und Mn_2O_3, ebenso V in den Oxydationsstufen V_2O_5, VO_2, V_2O_3 und VO, sowie als VS, V_2S_3 und V_2S_5 von E. Wedekind und C. Horst[9]) untersucht und dabei steigender Paramagnetismus in den O- bzw. S-Verbindungen der angegebenen Reihenfolge gefunden (vgl. auch K. Honda und Take Soné)[10]). *Ti* wurde als $TiCl_3$ und TiO_2 von E. Wedekind

1) Die von Cabrera (a. a. O.) zur Deutung der magnetischen Eigenschaften vorgeschlagene Unterteilung der 3_3-Elektronen weicht z. B. wesentlich ab von der, die R. Samuel und E. Markowicz unter sorgfältiger Berücksichtigung der chemischen Eigenschaften dieser Elemente vorschlagen [Zeitschr. f. Physik **38**, 22 (1926)]. Eine voll befriedigende Anordnung, die zugleich den chemischen, spektroskopischen und magnetischen Erscheinungen gerecht wird, ist noch nicht gefunden (vgl. Ziffer **7**).

2) Wied. Ann. **66**, 698 (1898).

3) Wied. Ann. **69**, 236 (1899).

4) Compt. rend. **148**, 413 (1909).

5) Ann. d. Chim. et Phys. (8) **7**, **145** (1906).

6) Wied. Ann. **34**, 401 (1888).

7) Journ. d. Phys. et le Radium (6) **5**, **129** (1924).

8) Journ. d. Phys. et le Radium (6) **3**, **443** (1922); (6) **6**, **241**, **273** (1925); Compt. rend. **180**, 168 (1925).

9) Chem. Ber. **48**, 105 (1915).

10) The Sc. Rep. Tôhoku **3**, 139 (1914).

und P. Hausknecht[1]) untersucht, betreffs TiO_2, sowie bezüglich $Sc^{\cdot\cdot\cdot}$, $Y^{\cdot\cdot\cdot}$, $La^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cp^{\cdot\cdot\cdot}$, $Hf^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ befinden sich in Tabelle 3 nähere Angaben. MoO_2 wurde von Wedekind und Horst[2]), sowie von Sophie Berkman und H. Zocher, WO_2 von St. Meyer[3]) und Koenigsberger[4]) untersucht und paramagnetisch befunden. Die Suszeptibilität der Ionen der seltenen Erden ist in letzter Zeit von vier Seiten gemessen worden, wobei vortreffliche Übereinstimmung erzielt wurde (Cabrera[5]), St. Meyer[6]), H. Decker[7]), sowie J. Zernike und C. James[8]), siehe auch H. du Bois und O. Liebknecht[9]).

Wir kennzeichnen nun die magnetischen Eigenschaften der in diesen Tabellen 1 und 2 zusammengestellten „einfachen“ Ionen[10]) — und damit kommen wir zu dem wesentlichen Inhalt der vorliegenden Mitteilung —, indem wir in der Vertikalspalte unter Suszeptibilität $\varkappa$ die diamagnetischen Ionen durch ein Minuszeichen und die paramagnetischen Ionen durch ein Pluszeichen unterscheiden. Zugleich heben wir die paramagnetischen Ionen durch Fettdruck ihrer Symbole hervor. Die zugehörigen Literaturangaben sind auf der den Tabellen folgenden Seite zusammengestellt. Die Angaben der Tabellen beruhen meist auf Messungen an Salzlösungen, in denen freie Ionen nachgewiesen sind. Hydrat- oder Solvatbildung stört unsere Schlüsse nicht, da dadurch der magnetische Charakter nicht abgeändert wird, komplexe Ionen sollen zunächst ausser Betracht bleiben (siehe dazu Ziffer 5 und 6).

Bei kristallisierten Verbindungen kann man in vielen Fällen auf Grund der Röntgenanalyse oder der ultraroten Spektren entscheiden, ob die betrachteten Elemente wirklich im ionisierten Zustand vorliegen. Dort, wo es unsicher ist, ob in den untersuchten Verbindungen freie Ionen vorhanden sind, ist das Symbol des Ions in der Tabelle eingeklammert.

---

1) Chem. Ber. **46**, 3763 (1913).
2) Chem. Ber. **48**, 105 (1915).
3) Wied. Ann. **69**, 236 (1899).
4) Wied. Ann. **66**, 698 (1898).
5) Journ. d. Phys. et le Radium (6) **3**, 443 (1922); (6) **6**, 241, 273 (1925); Compt. rend. **180**, 168 (1925).
6) Phys. Zeitschr. **26**, 51 (1925).
7) Ann. d. Physik **79**, 341 (1926).
8) Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2827 (1926).
9) Ann. d. Physik **1**, 189 (1900).
10) Der Begriff des „einfachen“ Ions ist in dieser Abhandlung durchweg in dem Sinn verstanden, in dem er in der analytischen Chemie verwendet wird, ohne Rücksicht auf Hydrat- oder Solvatbildung.

Die Betrachtung der Tabellen lehrt, dass die Ionen der ersten 21 Elemente die nur vollständig besetzten Untergruppen in Edelgasanordnung aufweisen, durchweg diamagnetisch sind[1]). Das erste paramagnetische Ion ist $Ti^{\cdots}$, und dies ist zugleich das erste, das eine unvollständig besetzte Untergruppe enthält (ein einzelnes Elektron in der 3_3-Gruppe). In den Ionen der folgenden Elemente wird die 3_3-Gruppe allmählich aufgefüllt, sie bleiben zugleich paramagnetisch bis zum $Cu^{\cdot\cdot}$ mit seinen 9 3_3-Elektronen. Im $Cu^{\cdot}$-Ion ist diese Gruppe auf die symmetrische Anordnung von $4 + 6$ aufgefüllt und zugleich das magnetische Moment verschwunden, was besonders wichtig für den hier besprochenen Zusammenhang ist[2]). Im $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Ga^{\cdots}$ bleibt diese Elektronenanordnung erhalten; diese Ionen sind diamagnetisch, ebenso die Ionen der folgenden Elemente bis einschliesslich $La^{\cdots}$, sowie die der Elemente 80 bis 90; in ihnen sind ohne Ausnahme nur vollständig besetzte Untergruppen vorhanden, teils in Edelgasanordnung, teils die aufgefüllten $4 + 6$- bzw. $6 + 8$-Elektronen der Untergruppen $k = 3$ bzw. $k = 4$. Die Ionen ungesättigter Verbindungen, wie $As^{\cdots}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdots}$, $Tl^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdots}$ enthalten vollständig besetzte Untergruppen $k = 1$, deren beide Elektronen in den zugehörigen Ionisationsstufen maximaler Wertigkeit zugleich abgetrennt werden, so dass wieder nur vollständig besetzte Untergruppen zurückbleiben. Alle diese Ionen sind diamagnetisch, und es bleiben nur die Ionen der seltenen Erden $Ce^{\cdots}$ bis $Yb^{\cdots}$, sowie $U^{\cdots\cdot}$ paramagnetisch, in denen die Untergruppe 4_4 bzw. 6_3 unvollständig besetzt und daher weniger symmetrisch ist[3]). So ergibt sich tatsächlich ausnahmslos die folgende, im wesentlichen schon früher ausgesprochene Gesetzmässigkeit: Nur diejenigen Ionen und alle diejenigen sind paramagnetisch, die Elektronen einer nicht vollständig besetzten Untergruppe besitzen. Dies besagt, dass der Paramagnetismus bei den Ionen dann, und nur dann auftritt, wenn irgendwo in einer Untergruppe nicht alle verfügbaren Plätze besetzt sind. Die unvollständige Untergruppe — oder „Zwischenschale“, wie ich es früher ausdrückte — ist mithin das charakteristische Merkmal des Paramagnetismus bei den chemischen Grundstoffen, oder genauer gesagt, bei

[1]) Betreffs des Fragezeichens bei dem $\varkappa$-Wert von $Sc^{\cdots}$, ($Ti^{\cdots\cdot}$), $Y^{\cdots}$, ($Zr^{\cdots\cdot}$), $Cp^{\cdots}$, ($Hf^{\cdots\cdot}$), sowie betreffs der Ti- und V-Ionen siehe Ziffer 5.

[2]) Vgl. den diesbezüglichen früheren Hinweis des Verfassers a. a. O.

[3]) Ob 2 Elektronen in einer zweiten Untergruppe sich magnetisch kompensieren, ist nicht mit Sicherheit zu sagen, solange die Verteilung auf diese zweiten durch die innere Quantenzahl gekennzeichneten Untergruppen nicht feststeht. 2 Elektronen einer Untergruppe $k = 3$ oder 4 kompensieren sich jedenfalls nach den vorliegenden Erfahrungen nicht (vgl. dagegen Lewis' Theorie, Anm. 3, S. 134).

den einfachen Ionen. Dagegen sind in der Tat alle einfachen Ionen diamagnetisch, die keine durch Fettdruck hervorgehobene Zahl von Elektronen besitzen, d. h. deren sämtliche Untergruppen die erreichbare Höchstzahl von Elektronen enthalten[1]). Das Fehlen des Paramagnetismus ist also mit gleicher Allgemeinheit an die vollständige Ausfüllung aller Plätze gebunden, wie das paramagnetische Verhalten an die unvollständige Ausfüllung.

5. Über einige Verbindungen der Elemente *Sc—Mn*, sowie der in den Tabellen 1 und 2 nicht enthaltenen Elemente 40 bis 46 und 71 bis 78 sind mehrere Bemerkungen erforderlich. In den letztgenannten Elementen wird die „Zwischenschale" 4_3 bzw. 5_3 allmählich aufgefüllt. Ionen ungesättigter Verbindungen dieser Elemente müssten daher — wenn der hier besprochene Zusammenhang allgemein gültig ist — paramagnetisch sein. Freie Ionen dieser Elemente sind jedoch nicht bekannt, jedenfalls nicht ihre magnetischen Eigenschaften. Aus diesem Grunde sind sie in den Tabellen 1 und 2 nicht aufgeführt. Immerhin sind einige Verbindungen dieser Elemente, wie MoO_2 und WO_2, paramagnetisch, und hierin möchten wir einen Hinweis sehen, dass der behauptete Zusammenhang auch hier vorhanden ist (obwohl in diesen Verbindungen keine Ionen anzunehmen sind).

Wegen ihres besonderen theoretischen Interesses sind die magnetischen Eigenschaften einiger gesättigter, möglichst reiner Verbindungen der genannten Elemente auf meine Bitte hin von Sophie Berkmann und H. Zocher zum Teil zum ersten Male untersucht worden[2]). Diese Verbindungen sollten gemäss unserer Gesetzmässigkeit diamagnetisch sein, wenn die betreffenden Metallatome die ihrer Valenz entsprechende Elektronenzahl an ihre Verbindungspartner abgegeben hätten, da die entsprechenden Ionen nur vollständig besetzte Untergruppen besitzen[3]). Die gefundenen Ergebnisse, sowie Messungen an gesättigten Verbindungen der Elemente *Sc—Mn*, *Y*, *La*, *Ce* und *U* sind in Tabelle 3 zusammengestellt, und zwar ist unter *k* die gefundene Suszeptibilität pro Masseneinheit angegeben. Wie die Tabelle zeigt, sind die gefundenen Werte zum Teil grösser, zum Teil kleiner als Null.

[1]) Dieser Satz kann als experimentelle Bestätigung der von Grimm und Sommerfeld (a. a. O., Ziffer 3) ausgesprochenen Behauptung angesehen werden: „Zu jeder abgeschlossenen Untergruppe des periodischen Systems gehört ein resultierendes Impulsmoment Null des ganzen Atoms — hier findet also gegenseitiger Ausgleich der mechanischen (und magnetischen) Momente der konstituierenden Elektronenbahnen statt".

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 318 (1926).

[3]) Auf die im Gegensatz zu dieser Erwartung stehende positive Suszeptibilität des $KMnO_4$ und K_2CrO_4 wurde schon früher (a. a. O., Anm. 30) hingewiesen.

Tabelle 3.

Z			$k \cdot 10^{-6}$	$\chi_m \cdot 10^{-6}$	Beobachter
21	*Sc*	Sc_2O_3	− 0·029	+ 18?	St. M.[1]
22	*Ti*	TiO_2	+ 0·066	+ 23	Wdk.[2]
			− 0·20	0	B. u. Z.[3]
23	*V*	V_2O_5	+ 0·86	+ 227	Wdk.[2]; M.[1]
			+ 0·39	+ 134	B. u. Z.[3]
24	*Cr*	CrO_4''	+ 0·61	+ 117	St. M.[1]
		Cr_2O_7''	+ 0·32	+ 75	B. u. Z.[3]
25	*Mn*	MnO_4'	+ 0·36	+ 89	Wdk.[2]
29	*Cu*	$CuSO_4$	+ 8·5	+1360	Kgsb.[4] u. a.
39	*Y*	$Y_2(SO_4)_3$	− 24	0	Wdk.[5]
40	*Zr*	ZrO_2	− 0·114	+ 28?	St. M.[1]
		$Zr(NO_3)_4$	− 0·18	+ 62?	B. u. Z.[3], M.[1]
41	*Nb*	Nb_2O_5	− 0·04	+ 40	B. u. Z.[3], M.[1]
42	*Mo*	MoO_3	+ 0·12	+ 65	B. u. Z.[3]
57	*La*	$La(NO_3)_3$	− 0·33	0	Decker[6]
58	*Ce*	CeO_2	+ 0·06	+ 80	St. M.[1]
71	*Cp*	$Cp_2(SO_4)_3$	− 0·06	+ ?	St. M.[1]
72	*Hf*	HfO_2	− 0·11	+ ?	St. M.[1]
73	*Ta*	Ta_2O_5	− 0·07	+ ?	B. u. Z.[3]
74	*W*	WO_3	+ 0·20	+	B. u. Z.[3]
		WCl_6	− 0·14	+ ?	B. u. Z.[3]
92	*U*	UO_3	+ 0·09	+	St. M.[1]

Der magnetische Charakter der in den Verbindungen enthaltenen Metallatome offenbart sich aber erst, wenn man von dem gemessenen Wert die theoretisch bei allen Atomen zu erwartende diamagnetische Suszeptibilität in Abzug bringt. Diese kann jedoch zum Teil nur auf Grund der bekannten Werte benachbarter oder ähnlicher Elemente geschätzt werden, so dass die so berechnete Molsuszeptibilität der Metallatome χ_m meist recht unsicher ist. Ausserdem ist bei der Diskussion dieser Zahlen zu berücksichtigen, dass die zum Teil sehr kleinen k-Werte schwer exakt messbar sind. Das Ergebnis ist, dass in den untersuchten

[1] St. Meyer, Wied. Ann. **69**, 236 (1899).
[2] E. Wedekind und C. Horst, Chem. Ber. **48**, 105 (1915).
[3] Sophie Berkmann und H. Zocher, Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 318 (1926).
[4] J. Koenigsberger, Wied. Ann. **66**, 698 (1898).
[5] E. Wedekind und P. Hausknecht, Chem. Ber. **46**, 3763 (1913).
[6] H. Decker, Ann. d. Physik **79**, 341 (1926).

Verbindungen wahrscheinlich nur *Sc*, *Ti*, *Y* und *La* diamagnetisch sind, von denen freie Ionen maximaler Valenz tatsächlich auch bekannt sind[1]). Die anderen Metallatome in ihrer maximalen Valenzstufe, vor allem V^{V}, Cr^{VI}, Mn^{VII}, Nb^{V}, Mo^{VI}, Ta^{V}, Wo^{VI}, U^{VI}, die als entsprechende Ionen frei nicht bekannt sind, haben in den untersuchten Verbindungen wahrscheinlich alle positive Suszeptibilität[2]) — aber bemerkenswerterweise sämtlich von abnorm geringem Werte, nur wenige Prozent von dem Betrage, den die $Ti^{\cdots}$- oder $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen, die schwächsten der wirklich paramagnetischen Ionen, zeigen[3])[4]). (Zum Vergleich sind die Werte für $CuSO_4$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ in die Tabelle aufgenommen.) Ob nicht die Metallatome, sondern der Sauerstoff, der ja als Gasmolekül O_2 und in den Verbindungen NO und NO_2 paramagnetisch ist, die Ursache der positiven Suszeptibilität ist, ist schwer zu entscheiden. Es ist wohl auch nur ein formaler Unterschied, da wir die ganze Verbindung an sich als magnetisch ansehen (siehe weiter unten). Jedenfalls liegt hier höchstwahrscheinlich eine besondere Art von sehr geringem Magnetismus vor, der eben den gesättigten Verbindungen dieser Elemente eigentümlich zu sein scheint, die in neutralem oder ungesättigtem Zustand unvollständig besetzte Untergruppen („Zwischenschalen") enthalten, und diese Behauptung wird dadurch gestützt, dass in den besonders deutlichen Fällen des $K_2Cr_2O_7$ und $KMnO_4$ die Temperatur nahezu ohne Einfluss auf die Suszeptibilität ist[5]), im Gegensatz zu den gewöhnlichen paramagnetischen Ionen. Man hat es also hier keinesfalls mit einem Paramagnetismus im üblichen Sinne zu tun, und diese Suszeptibilitäten sind nicht etwa als Ausnahmefälle unseres gesetzmässigen Zusammenhanges zwischen Magnetismus der Ionen und Elektronenbau anzusehen, zumal es unsicher ist, ob es sich in den in Tabelle 3 zusammengestellten Verbindungen um vollständig

[1]) Bei TiO_2 (Rutil) haben H. Rubens und Liebisch, Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. 1921, S. 215) Stellen metallischer Reflexion (Reststrahlen) bei 15, 18 und 40 μ festgestellt, so dass in diesem Falle sicherlich heteropolare Bindung anzunehmen ist.

[2]) Man könnte noch das *Fe*-Atom in dem Komplex $Fe(CN)_6''''$ und das *Co* im Komplex $Co(NH_3)_6^{\cdots}$ hinzurechnen; beide Komplexe besitzten zwar im ganzen eine temperaturunabhängige negative Suszeptibilität, nach Korrektion für den zu erwartenden Diamagnetismus bleibt jedoch eine geringe positive Suszeptibilität übrig.

[3]) Charakteristischerweise besitzt das Manganation nach Wedekind und Horst eine relativ grosse Suszeptibilität (etwa 10 Magnetonen), im Gegensatz zu dem in der Tabelle angegebenen kleinen Wert des Permanganations.

[4]) Würde für diese Substanzen das Curiesche Gesetz gelten, so würden den angegebenen χ_m-Werten Zahlen von 1 bis 3 Weissschen Magnetonen entsprechen.

[5]) Siehe T. Ishiwara, Sc. Rep. Tokio **3**, 303 (1914); P. Weiss und Mlle P. Collet Compt. rend. **178**, 2147 (1924); **181**, 1038 (1925); **182**, 105 (1926).

ionisierte Metallatome handelt. Vielleicht sind diese hier mit ihren Verbindungspartnern durch gemeinsame Elektronenbahnen homöopolar verbunden; daher könnte auch die Temperaturunabhängigkeit rühren, da die für die Temperaturabhängigkeit (Curiesches oder Weisssches Gesetz) erforderliche „freie Drehbarkeit" bzw. das Umklappen der Elektronenbahnen (Lenz, Ehrenfest) und ihre Störung infolge der Temperaturbewegung in diesen Fällen, speziell im kristallisierten Zustand, viel stärker behindert ist, als bei den magnetisch wirksamen Elektronenbahnen unvollständiger Untergruppen einzelner Ionen[1]). Ob eine ähnliche Erklärung auch für die temperaturunabhängige geringe positive Suszeptibilität einer Reihe elementarer Substanzen im festen Zustand (*Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Ca*) zutrifft, soll hier nicht näher diskutiert werden. Übrigens gehört auch das *Pt* zu diesen Elementen, dessen Suszeptibilität nach den Messungen von Kamerlingh, Onnes und Oosterhuis[2]), sowie von Kopp und Foex[3]) im Temperaturintervall zwischen 14° abs. und 700° nur von 1·09 auf 0·78 abnimmt. Foex und ihm folgend auch Cabrera und Weiss versuchen zwar auf diese Messungen das Weisssche Gesetz anzuwenden, $\chi(T - \Theta) = \text{const.}$, müssen dazu aber für Θ einen negativen Wert von 1124° annehmen! Daher verdient die so berechnete ganze Zahl von 8·0 Weissschen Magnetonen wenig Vertrauen.

Die zahlreichen Messungen an Komplexverbindungen[4]) des *Cr*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu* haben das zunächst überraschende und vielfach diskutierte[5]) Ergebnis geliefert, dass — kurz zusammengefasst — *Cr*-, *Ni*- und *Cu*-Amine ebenso oder annähernd ebenso stark magnetisch sind wie die $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-, $Ni^{\cdot\cdot}$- und $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen, dass dagegen die Cobaltiamine und Ferrocyanverbindungen unmagnetisch sind bzw. einen so geringen Rest von Magnetismus besitzen wie die eben besprochenen gesättigten Verbindungen des *V*, *Cr*, *Mn*, *Nb* usw. Der bisher anscheinend nicht erkannte Zusammenhang mit den chemischen Eigenschaften besteht, worauf Herr Haber bei einer Diskussion hinwies, darin, dass die Metall-

1) Vgl. das kürzlich erschienene, oben genannte Buch von E. C. Stoner, Magnetism and Atomic Structure, in dem eine ähnliche Deutung der Temperaturunabhängigkeit dieser schwach paramagnetischen Substanzen gegeben wird (S. 181/2).

2) Commun. Leiden Nr. 132, S. 45, 1913.

3) Annales di phys. (9) **16**, 235 (1921).

4) Siehe E. Rosenbohm, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 693 (1919); L. A. Welo und O. Baudisch, Nature **116**, 359, 606 (1925); L. C. Jackson, Phil. Trans. (A) **224**, 1 (1925); B. Cabrera, Journ. de phys. **6**, 276 ff. (1925).

5) Siehe Cabrera, a. a. O.; Jackson, Phil. Mag. **2**, 87, (1926); D. M. Bose, Zeitschr. f. Physik **35**, 219 (1926); Stoner, a. a. O.

ionen in den genannten *Cr*-, *Ni*- und *Cu*-Komplexen wesentlich lockerer gebunden sind als in den Cobalti- und Ferrocyankomplexen: in jenen sind die Reaktionen der entsprechenden Metallionen nachweisbar, in diesen dagegen nicht (Cobaltiionen sind frei überhaupt nicht bekannt). Wir schliessen daher, dass auch in den Komplexverbindungen jene Metallionen die ihnen charakteristischen Zwischenschalelektronen behalten haben, diese dagegen so mit ihren Partnern verbunden sind, dass die „Zwischenschale" vollständig besetzt ist. Dies deckt sich mit den Schlüssen, zu denen man kommt[1]), wenn man mit Sidgwick[2]) plausible Ausnahmen über die Elektronen zahlen macht, die die Komplexpartner dem Zentralatom hinzufügen bzw. entziehen: es ergibt sich, dass die und nur die Komplexe diamagnetisch sind, bei denen die so berechnete „effektive Elektronenzahl" des Zentralatoms 36, also die des Edelgases Krypton ist, in denen auch die „Zwischenschale", die 3_3-Gruppe mit $4 + 6$ Elektronen, vollständig besetzt ist.

Im Rahmen unserer Gesetzmässigkeit verdient ferner der Umstand besondere Beachtung, dass bisher überhaupt fast nur solche Verbindungen (einschliesslich der Komplexe) als paramagnetisch bekannt sind, die eins der hervorgehobenen Atome mit unvollständig besetzen Untergruppen (n_k bzw. gleich 3_3, 4_3, 4_4, 5_3 oder 6_3) enthalten. Die wenigen sonst bekannten paramagnetischen Verbindungen sind die Gase O_2, NO und NO_2 sowie[3]) BiO_2 und die kürzlich von Taylor und Lewis[4]) zur Prüfung der eingangs genannten Theorie von Lewis untersuchten Stoffe ClO_2 in CCl_4, *Na* in flüssigem NH_3, *Th* in *Hg* und (wahrscheinlich wenigstens) das in Benzollösung frei vorkommende Radikal Diphenylmethyl. Auch in diesen Fällen lässt sich ohne besondere Hypothesen leicht erkennen, dass unvollständig besetzte Elektronengruppen bzw. einzelne Elektronenbahnen die Träger des Magnetismus sind. Das letztgenannte Radikal ist bisher die einzige paramagnetische organische Verbindung. Auch die organischen Farbstoffe wie Eosin, Anilinblau, Kristallviolett usw. sind nach den neuen Untersuchungen von Berkmann und Zocher (a. a. O.) diamagnetisch, während in den anorganischen Verbindungen der bekannte Zusammenhang zwischen

---

1) Siehe Cabrera, a. a. O.; Jackson, Phil. Mag. **2**, 87 (1926); D. M. Bose, Zeitschr. f. Physik **35**, 219 (1926); Stoner, a. a. O.

2) Journ. Chem. Soc. London, **123**, 725 (1923).

3) Vgl. E. H. Williams, Phys. Rev. **28**, 171 (1926).

4) Nelson W. Taylor, U. Gilbert, N. Lewis, Proc. Nation. Acad. of. Sc. **11**, Nr. 8 (1925); Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 852 (1926).

Färbung und Magnetismus besteht[1]), auf den wir noch kurz zu sprechen kommen werden (siehe Ziffer 6).

Schliesslich sind noch einige Worte über die freien elementaren Atome zu sagen, die von Stern und Gerlach in ihren berühmten Atomstrahlversuchen auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht sind. Hiernach besitzen Wasserstoffatome[2]), sowie die einwertigen Elemente der ersten Vertikalreihe des periodischen Systems, und zwar sowohl die Alkali- als die Edelmetallatome ein magnetisches Moment (und zwar gerade ein Bohrsches Magneton) — entsprechend dem einzelnen Valenzelektron in der Bahn $k = 1$. Dagegen haben Atomstrahlen von *Zn*, *Cd*, *Hg*, *Sn* und *Pb*, die nach Bohr-Stoner im elementaren Zustand nur vollständig besetzte Untergruppen haben, in der Tat keine Aufspaltung im inhomogenen Magnetfeld ergeben, sie besitzen also wirklich kein magnetisches Moment. Speziell beim *Hg* ist diese Tatsache mit ganz besonderer Genauigkeit durch die neuen Versuche von Stern bewiesen worden, in denen eine ausserordentliche Verfeinerung der Messmethode erreicht worden ist[3]).

6. Der dargelegte gesetzmässige Zusammenhang zwischen Paramagnetismus und unvollständiger Besetzung der Untergruppen wird ergänzt durch die Tatsache, dass auch die wechselnde positive Valenz und die Farbigkeit der Ionen, d. h. ihre Lichtabsorption im langwelligen, sichtbaren Spektralgebiet, sich ihr im wesentlichen, wenn auch nicht so ausnahmslos, unterordnen. Natürlich ist das Kriterium der Farbigkeit weniger exakt als das des Paramagnetismus, und dieser Zusammenhang ist weniger allgemein gültig als der zwischen magnetischen Eigenschaften und Elektronenanordnung — hierauf wurde früher (a. a. O.) bereits ausführlich hingewiesen. Ferner tritt Farbe und positive Valenz auch ausserhalb der Elemente auf, die in unseren Tabellen durch Sperrdruck hervorgehobenen Elektronen in unvollständig besetzter Untergruppe enthalten. Deshalb soll hier auf den weitläufigen und viel diskutierten Komplex der Färbung und ihrer Träger nicht weiter eingegangen werden, und was die wechselnde Valenz betrifft, so genüge in diesem Zusammenhang folgender Hinweis: Bekanntlich (vgl. das S. 139 u. 144 Gesagte) kommen die Elemente *As*, *Sb*, *Bi* als (farblose) drei- und fünfwertige Ionen vor, *Ge*, *Sn* und *Pb* sind zwei- und vierwertig, *Tl*

---

[1]) Vgl. St. Meyer, Wien, Ber. **124** (2a), 249 (1915); R. Ladenburg, a. a. O.

[2]) Nach freundlichen, mündlichen Mitteilungen des Herrn O. Stern.

[3]) O. Stern, Zeitschr. f. Physik **39**, 751 (1926); F. Knauer und O. Stern, Zeitschr. f. Physik, S. 780; vgl. ausserdem die Zusammenstellung bei W. Gerlach, Physik. Zeitschr. **26**, 819 (1925).

und *In* ein- und dreiwertig; aber diese Valenzstufen unterscheiden sich um zwei Einheiten voneinander, während die in unserer Tabelle hervorgehobenen Elemente auch unmittelbar aufeinanderfolgende Valenzstufen besitzen. Das Charakteristische ist wohl, dass, ausser bei den hervorgehobenen Elementen, Ionenbildung, d. h. Elektronenabtrennung, mit Vorliebe so erfolgt, dass abgeschlossene, vollständig besetzte Elektronengruppen zurückbleiben, so dass sich die möglichen Valenzstufen häufig um die 2 Elektronen einer Gruppe $k = 1$ unterscheiden[1].

Die physikalische Ursache der besonderen Eigenschaften der Ionen mit unvollständig besetzten Untergruppen liegt, wie schon früher dargelegt, und von Bohr quantentheoretisch begründet wurde[2], darin, dass diese nicht die hohe Symmetrie und feste Bindung vollständig besetzter Untergruppen aufweisen. Dadurch wird die hervorgehobene Ionenbildung und Valenzbetätigung unmittelbar verständlich. Und was die magnetischen Wirkungen betrifft, so sind die unvollständig besetzten Untergruppen im Gegensatz zu den vollständig besetzten durch ein von Null verschiedenes Impulsmoment und daher durch eine Achsenrichtung ausgezeichnet, die sich nach den Vorstellungen von Langevin im Magnetfeld einzustellen sucht, oder nach den abgeänderten Annahmen von Lenz und Ehrenfest umklappen kann, und dadurch den temperaturabhängigen paramagnetischen Effekt erzeugt[3]. In den vollständigen Untergruppen dagegen, in denen die Bahnen der 2, 4, 6 oder 8 Elektronen abgeschlossene, hochsymmetrische Gebilde — ohne ausgezeichnete Achse — darstellen, ist die magnetische Wirkung der einzelnen Elektronenbahnen kompensiert und dadurch nicht merkbar. An ihnen kann ferner nur die hochwertige Quantenenergie des ultravioletten Lichtes Quantensprünge erzeugen, während das langwellige sichtbare Licht wirkungslos bleibt. Diese Vorstellung ist eine Fortführung des so ausserordentlich fruchtbaren Kosselschen Gedankens, dass die Symmetrie der Elektronenanordnung der Edelgase die Ursache ihrer chemischen Inaktivität und zugleich das Ziel der Valenzbetätigung der dem Edelgas benachbarten elektro-positiven und -negativen Elemente ist.

7. Auf die quantitative Bestimmung der magnetischen Momente aus den Suszeptibilitäsmessungen und auf ihre theoretische Berechnung soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden. Zweifellos besteht nicht nur eine qualitative, sondern auch eine quantitative Be-

---

[1]) Vgl. hierzu auch G. N. Lewis a. a. O., sowie Grimm und Sommerfeld a. a. O.

[2]) A. a. O.

[3]) Vgl. die kritische Darstellung dieser Theorien bei P. Debye, Handb. d. Radiol. 6, 707ff. (1925).

ziehung zwischen der Zahl der Elektronen in den unvollständig besetzten Untergruppen und dem resultierenden magnetischen Moment. Dies geht schon aus der von Kossel entdeckten Tatsache hervor, dass Ionen mit gleicher Elektronenzahl nahezu die gleichen magnetischen Momente besitzen (wie $Cr^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Pr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$); ferner aus der symmetrischen Form und dem nahezu gleichmässigen An- und Abstieg der bekannten Kurven[1]), die die magnetischen Momente der Ionen der Eisenreihe (*Ti—Cu*) und der seltenen Erden als Funktion der Elektronenzahl darstellen[2]). Allerdings hat die quantitative Berechnung der magnetischen Momente wenigstens in der Eisenreihe bisher nicht zu voll befriedigendem Resultat geführt, obwohl die einzelnen Ionen, wie $Mn^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ wohldefinierte Werte liefern, die bei Veränderung der Konzentration und des Anions kaum variieren und sich mit gleicher Genauigkeit in festen, ja sogar in den wasserfreien Salzen wiederfinden[3]). Auch an dem quantitativ eindeutigen Zusammenhang zwischen magnetischen Eigenschaften der Elementarteilchen und ihrem Aufbau aus Elektronengruppen ist deshalb nicht zu zweifeln.

---

[1]) Mit steigender Elektronenzahl einer Untergruppe nimmt das magnetische Moment nach Erreichung eines Maximums wieder ab, weil das Fehlen von zwei Elektronen an der vollständigen Zahl bezüglich des Gesamtimpulses und des magnetischen Momentes dieselbe Wirkung hat, wie das Vorhandensein von zwei Elektronen.

[2]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Physik **19**, 221 (1923); B. Cabrera, a. a. O.; Hund, Zeitschr. f. Physik **33**, 855 (1925) u. a. m.

[3]) Vgl. den zitierten Bericht von P. Weiss; ferner E. Feytis, Compt. rend. **152**, 708; **153**, 668 (1911); Ph. Theodoridès, Journ. d. phys. **3**, 1 (1922); L. C. Jackson, Phil. Trans. (A) **224**, 1 (1923); R. Woltjer, Comm. Leiden 173b, 1925. Nach einer kürzlich erschienenen Mitteilung von G. Joos [Ann. d. Physik **81**, 1067 (1926)] soll die oben genannte Diskrepanz zwischen theoretischer Berechnung der magnetischen Momente und den beobachteten Werten daran liegen, dass nicht die freien Ionen die Träger des Magnetismus seien, sondern gewisse Komplexgruppen, vielleicht Aquokomplexe, die unter Umbau der Elektronengruppen gebildet sind. Dem kann ich, wie an anderer Stelle näher dargelegt werden soll, nur insoweit zustimmen, als nach meiner Meinung eine polarisierende Wirkung gerade der hier in Frage kommenden axialsymmetrischen Ionen auf die umgebenden Moleküle und eine Rückwirkung der polarisierten Teilchen wohl in Betracht zu ziehen ist; dadurch kann zwar eine Abänderung des magnetischen Momentes der freien Ionen entstehen, aber in diesen Fällen umgebaute Komplexionen anzunehmen, scheint mir kein zwingender Grund vorzuliegen. In anderen Fällen dagegen, wie in dem des fast unmagnetischen $K_4Fe(CN)_6$ oder $Cl_3Co(NH_3)_6$, ist sicherlich die Elektronenordnung von der des $Fe^{\cdot\cdot}$- bzw. $Co^{\cdot\cdot}$-Ions ganz verschieden (vgl. Ziffer 5). Übrigens haben kürzlich O. Laporte und A. Sommerfeld [Zeitschr. f. Physik **40**, 333 (1926)] eine Neuberechnung der magnetischen Momente der Ionen der Eisenreihe veröffentlicht und durch Berücksichtigung der verschiedenen, dicht beieinanderliegenden Quantenzustände der Multipletts zwar einen erheblichen Fortschritt, aber keine vollständige Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielt.

Bücherschau.

Lebenslinien, eine Selbstbiographie von Wilhelm Ostwald. Zweiter Teil. Leipzig 1887—1905. Klasing & Co., Berlin 1927.

Der erste Band des Buches ist im 119. Band, S. 481, von Theodor des Coudres besprochen worden. Ihm hat inzwischen, zum tiefen Schmerz seiner zahlreichen Freunde, der Tod die Feder aus der Hand genommen. So mag es gestattet sein, dass einer der Herausgeber der Zeitschrift an seinen Platz tritt.

Der erste Band schloss mit der Berufung nach Leipzig. Dieser zweite bringt die Übersiedelung, den Aufbau der Leipziger Tätigkeit und, wenn auch noch nicht das formelle Ende derselben, das erst 1906 erfolgte, so doch die Entwicklung, die es vorbereitete und auslöste. Wir erleben mit dem Verfasser, wie er im begeisterten Vertrauen auf sein Können die neue zunächst noch mit bescheidenen Mitteln ausgestattete Wirkungsstätte übernimmt, wie er, während sie sich weitet, seine Wissenschaft fördert und verbreitet, durch Arbeit im Laboratorium und am Schreibtisch, durch Heranbildung einer gewaltigen Zahl von Schülern, durch Pflege persönlicher Beziehungen mit den anderen Pionieren der physikalischen Chemie, durch streitbare Vertretung ihrer Lehre auf Kongressen in Deutschland, in England und in Amerika und durch die Gründung der Elektrochemischen Gesellschaft, der heutigen Bunsengesellschaft. Wir sehen, wie sich nacheinander verschiedene Zweige der physikalischen Chemie als Beherrscher des Hauptinteresses ablösen: Ionenlehre, Energetik, Katalyse, und in deren Rahmen auch ein technisch äusserst wichtiges: die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs und die Überführung von Ammoniak in Salpetersäure; wir verfolgen als Chemiker nicht ohne Bedauern, wie sie alle abgelöst werden durch allgemeinere Probleme, die in den Vorlesungen über Naturphilosophie und in den Annalen der Naturphilosophie ihren Niederschlag finden, und wir empfinden schliesslich, wie diese Wandlung in Ostwalds Interessen allmählich, aber unrettbar folgerichtig zur Loslösung von der Leipziger Universität, vom physikalisch-chemischen Institut und von der Chemie führen muss.

Diese nüchterne Aufzählung des Inhalts kann aber in keiner Weise den Reiz des Buches wiedergeben. Auch wer nicht, wie der Berichterstatter, einen grossen Teil der geschilderten Ereignisse aus nächster Nähe miterlebt hat, kann sich diesem Reiz nicht entziehen. Der Leser ist von Anfang bis zu Ende gefesselt durch die Art, wie Ostwald grosse und kleine Ereignisse wiederzugeben versteht, wie er an beide allgemein gültige Betrachtungen anzuknüpfen weiss, wie er Verhältnisse und Personen mit wenigen Worten so schildern kann, dass wir sie vor uns zu sehen glauben.

So kommen auch in diesem Bande die Schönheiten zur Geltung, welche des Coudres dem ersten nachrühmte. Und doch ist manches anders: der erste Band schildert den Werdegang des Knaben, des Studenten, des jungen Dozenten, den ungewöhnlichen Aufstieg einer starken Persönlichkeit, wie ihn diese selbst empfunden hat. Dabei wird an diesem und jenem kräftige Kritik geübt, aber das Kritisierte steht dem Verfasser stets einigermassen fern, seine Arbeit, seine Wissenschaft, sein Beruf erfüllen ihn mit voller Befriedigung.

Das ist in dieser zweiten Periode nicht mehr ebenso; die anfangs unveränderte Befriedigung mit der eigenen Tätigkeit weicht nach einem durch Überarbeitung hervor-

gerufenen Zusammenbruch trotz einer bei vernünftigem Ausruhen erreichten völligen Wiederherstellung einer gewissen Unlust gegenüber der einst so geliebten Wissenschaft, „die Organe für die Anregung der Schüler zu immer neuen Arbeiten erwiesen sich als erschöpft". Gleichzeitig vollzieht sich eine autokatalytisch sich steigernde Entfremdung von den Kollegen in der Fakultät, und wenn auch die Freude an der Pflege der neuen Liebe, der Naturphilosophie, überall zu Tage tritt, wo von ihr die Rede ist, so empfindet der Leser doch, dass diese Freude nicht zu vergleichen ist mit der Begeisterung für die Wissenschaft der Jugend.

So klingt aus dem Buch nicht mehr die gleiche Befriedigung über das Erreichte. Die Sprache ist herber geworden, die Kritik an dem, was der Verfasser für falsch hält, oft reichlich sarkastisch, harmlos, wenn er den Zweck der Leipziger Geselligkeit als Abfütterungen geisselt, nicht mehr erfreulich, wenn die nicht der Physik und Chemie angehörigen Mitglieder der Fakultät bei jeder Gelegenheit als neidisch und töricht erscheinen, oder wenn ein mit Namen bezeichnetes, inzwischen verstorbenes Vorstandsmitglied der Elektrochemischen Gesellschaft einer Handlung bezichtigt wird, die der Leser als unehrenhaft empfinden muss. Schliesslich ist es wohl auch nur das Unbefriedigtsein mit der trotz aller Erleichterungen als Zwang empfundenen Beschäftigung mit der Chemie, das den Verfasser veranlasst, seines treuesten Mitarbeiters gar nicht zu gedenken, der ihm als „Subdirektor" des Instituts die grösste dieser Erleichterungen gebracht hat.

Es ist daher die Freude, die der Leser an diesem zweiten Band empfindet, nicht mehr die gleiche wie beim ersten. Er wird häufiger mit einer Kritik oder ihrer Form nicht einverstanden sein, und er wird, zumal wenn er selbst physikalischer Chemiker ist oder gar einer der zahlreichen Schüler Ostwalds, mit Bedauern verfolgen, wie dieser sich von seiner Jugendliebe loslöste. Aber man sucht ja nicht nur Freude in der Lektüre der Bücher, die in diesen Blättern besprochen werden. Und als Dokument für die Geschichte unserer Wissenschaft, als ein Band von Ostwalds „Grosse Männer" ist das Buch von ungewöhnlicher Bedeutung. *Bodenstein.*

Die Geschichte der Gashydrate, von Dr. W. Schröder. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Band XXIX, Heft 1/3. F. Enke, Stuttgart 1926. Preis geh. M. 7.50.

Der Verfasser hat die Literatur dieses anscheinend etwas abseits liegenden Spezialthemas fleissig und sorgfältig gesammelt und verarbeitet und stellt das Material in phasentheoretischer und thermodynamischer Hinsicht in Gesamtübersicht dar, wobei die Kritik nicht vergessen wird. Hier hätte indessen, besonders bezüglich der bekannten Pickeringschen „Knicke" der kryoskopischen Kurven und der Ergebnisse von de Forcrand, etwas mehr Strenge walten sollen.

Davon abgesehen ist die inhaltreiche Monographie eine recht nützliche Schrift. *C. D.*

Einführung in die höhere Mathematik für Naturforscher und Ärzte. Von Dr. J. Salpeter. Dritte, verbesserte Auflage. 387 Seiten mit 154 Figuren. Gustav Fischer, Jena 1926. Preis geh. M. 16.—.

Die erste und zweite Auflage dieses Buches sind an dieser Stelle besprochen worden. Da die neue von der zweiten sich nur unwesentlich unterscheidet, kann auf die vorige Rezension (**101**, 175) verwiesen werden. *C. D.*

Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung zu Berlin-Dahlem. Sonderheft Nr. II. Julius Springer, Berlin 1926. Preis M. 24.—.

Das Heft, dessen Besprechung im einzelnen sein reicher, wertvoller Inhalt nicht erlaubt, enthält folgende Beiträge:

O. Bauer und W. Heidenhain, Verhalten der Zink-Aluminium-Legierungen.

O. Bauer und O. Vollenbruck, Härte der Kupfer-Zinn-Legierungen.

O. Bauer und H. Arndt, Verhalten einiger Metalle und Legierungen gegenüber der Einwirkung von Plastilin und freiem Schwefel.

G. Sachs, Festigkeitsuntersuchungen an Zink.

F. Saeftel und G. Sachs, Festigkeitseigenschaften und Struktur einiger begrenzter Mischkristallreihen.

E. Schiebold, Die Verfestigungsfrage vom Standpunkt der Röntgenforschung.

G. Sachs, Die Härtung der Metalle.

G. Sachs, Zur Analyse des Zerreissversuches.

E. Seidl und E. Schiebold, Das Verhalten inhomogener Aluminiumgussblöckchen beim Kaltwalzen.

G. Sachs und E. Schiebold, Wechselseitige Druckversuche an Aluminium.

M. Polanyi und G. Sachs, Über Auslösung innerer Spannungen durch Glühen.

M. Polanyi und G. Sachs, Über elastische Hysteresis und innere Spannungen in gebogenen Steinsalzkristallen.

E. Schiebold, Über graphische Auswertung von Röntgenphotogrammen.

G. Sachs und E. Schiebold, Über Gitterlagen in deformierten Metallkristallen und Kristallhaufwerken.

K. Weissenberg, Der Aufbau der Kristalle. *C. D.*

Tungsten. A Treatise on its Metallurgy, Properties and Applications by Colin Smithells. 167 Seiten mit 156 Figuren. Chapman & Hall Ltd., London 1926. sh. 21.—.

Das in Druck und Figuren glänzend ausgestattete Buch beschreibt eine auf sehr gründlicher und, wie der Verfasser hofft, bis Ende 1925 vollständiger literarischer Basis die Darstellung des Wolframoxydes und metallischen Wolframs in Laboratorium und Technik, die Bearbeitung des Metalls und seine Metallographie, Eigenschaften, Anwendungen und Analyse. Eine Kritik darf sich wohl nur ein Spezialkenner der Wolframtechnik erlauben, sollte er aber auch etwas einzuwenden finden, so wird er doch auch wie der Berichterstatter die Monographie als ein sehr nützliches Buch willkommen heissen. *C. D.*

Einführung in die Metallographie, von Prof. Dr. ing. Paul Goerens. 5. Auflage. 372 Seiten mit 447 Abbildungen im Text und 4 Metallschliffaufnahmen in natürlichen Farben. W. Knapp, Halle a. S., 1926.

Der erste Teil des Werkes behandelt nach einigen allgemeinen Erklärungen die Zustandsdiagramme der Legierungen und zwar sowohl allgemein theoretisch wie auch mit ausführlicher Besprechung von Einzelfällen. Besonders gründlich werden natürlich die Legierungen des Eisens beschrieben, ferner auch die des Kupfers. Die beigefügten Zustandsdiagramme und die vielen guten Reproduktionen von Mikrophotogrammen unterstützen den an sich schon klaren und gut durchgearbeiteten Text in ausgezeichneter Weise.

Der zweite Teil ist der metallographischen Laboratoriumspraxis gewidmet. Er enthält eine sehr gute Beschreibung der Methoden für Herstellung von Legierungen, der

Öfen, der Temperaturmessung, der Aufnahme von Abkühlungskurven, ferner der gesamten optischen und photographischen Technik nebst Hilfsarbeiten, wie Schleifen, Polieren und Ätzen.

Den Schluss bildet ein Kapitel über die Metallographie der technischen Eisensorten, in welchem auch die thermischen Veränderungen des Gefüges und die Härtungslehre besprochen werden.

Ein reichhaltiges Literaturverzeichnis ist angefügt.

Das Buch eignet sich sowohl für das Schreibtischstudium des Studenten wie auch als sein Führer bei praktischer Laboratoriumsarbeit ganz vortrefflich. Noch gewinnen würde es gewiss, wenn dem zweiten Teil in Zukunft auch ein Abschnitt über mechanische Prüfungsmethoden beigefügt würde, da metallographischer Unterricht an diesen nicht vorbeigehen kann und praktische Arbeit hier auch ohne Benutzung der grossen kostbaren Instrumente technischer Laboratorien möglich ist. *C. D.*

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 215. 123 Seiten und 20 Figuren. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1926. Kart. M. 6.—.

Der vorliegende Band enthält die „Abhandlungen über die Beugung des Lichts" von Fresnel. Zu Anfang finden sich die von Fresnel beobachteten Beugungserscheinungen und die sich aus den experimentellen Untersuchungen ergebenden Widersprüche mit der von Newton verfochtenen Emissionstheorie. Weiterhin folgt die Widerlegung dieser Theorie und die Aufstellung einer neuen Lichttheorie auf Grund des Huygensschen Prinzips der Wellenbewegung und die Verknüpfung mit dem Interferenzprinzip von Young. Dem optisch interessierten Leser wird die Auseinandersetzung zwischen Emissionstheorie und Undulationstheorie manches Wissenswerte offenbaren, zumal die Übersetzung ausführlich und verständlich ist, wenn auch einige sprachliche Härten infolge getreuer Anlehnung an das Original den modernen Leser etwas fremd anmuten.

K. Lauch.

Handbuch der Physik, herausgegeben von H. Geiger und K. Scheel. Band XXIII: Quanten, redigiert von H. Geiger. Julius Springer, Berlin 1926. Preis M. 59.70.

Quantentheorie von W. Pauli. Die Methoden zur h-Bestimmung und ihre Ergebnisse, von R. Ladenburg. Absorption und Zerstreuung von Röntgenstrahlen, von W. Bothe. Das kontinuierliche Röntgenspektrum von H. Kulenkampff. Anregung zur Emission durch Einstrahlung, von P. Pringsheim. Photochemie, von W. Noddack. Anregung von Quantensprüngen durch Stösse, von J. Franck und P. Jordan.

Der vorliegende Band des grossen Handbuchs von Geiger und Scheel enthält Abschnitte, die für den modernen physikalischen Chemiker besonders wichtig sind, da die quantenhafte Energieaufnahme und -abgabe von Atomen und Molekülen sich immer mehr als die letzte Ursache alles chemischen Geschehens erweist. Der Chemiker wird es besonders dankbar empfinden in dem grossen Abschnitt von Pauli (271 Seiten) die physikalische Grundlage der Quantentheorie nach ihrem Stande zu Beginn des Jahres 1926 erschöpfend physikalisch streng dargestellt zu finden, so dass er der rapiden Weiterentwicklung in der Literatur auch ohne Studium der früheren Originalabhandlungen folgen kann. Die Abschnitte über den Energieaustausch zwischen Röntgenstrahlen und Materie von Bothe (126 Seiten) und Kulenkampff (44 Seiten) tragen dazu bei, das Zutrauen zu den quantitativen Grundlagen der Quantenlehre durch die oft besonders einfachen und scharfen Ergebnisse der Röntgenstrahlenuntersuchung zu stärken, da die optischen Spektren häufig viel kompliziertere Verhältnisse aufweisen, weil die hierbei

mitspielenden Elektronen lockerer gebunden sind. Der Abschnitt von Ladenburg (27 Seiten) zeigt schliesslich durch die in der Tabelle auf S. 305 zusammengestellten h-Werte, die mit den verschiedenen vorher eingehend behandelten Methoden gefunden wurden, wie sicher die Quantenvorstellungen durch die physikalischen Erscheinungen gestützt sind. Als der zuverlässigste Wert für die Plancksche universelle Konstante h wird $6{\cdot}55 \pm 0{\cdot}01 \cdot 10^{-27}$ Erg · sec angegeben. Besonders die drei zuerst erwähnten Abschnitte stellen erhebliche Ansprüche an die Mitarbeit des Lesers.

In den drei letzten Abschnitten werden Fragen besprochen, die den Chemiker am meisten interessieren, da hierbei chemische Umwandlungen in Frage kommen. Bei den von Pringsheim auf 116 Seiten behandelten Fluoreszenz- und Phosphoreszenerscheinungen bedingen innere Umwandlungen des absorbierenden Moleküls den Unterschied zwischen absorbierter und emittierter Strahlung. Während hier aber die chemischen Veränderungen nur indirekt in dem Spektrum der Lumineszenzstrahlung mit den Quantenregeln gefasst werden können, sind sie bei den von Noddack auf 46 Seiten besprochenen photochemischen Erscheinungen durch unsere gewöhnlichen chemischen Reaktionen nachweisbar. Der letzte Abschnitt von Franck und Jordan schliesslich zeigt auf 134 Seiten die grosse Bedeutung des Energieaustausches einzelner Atome und Moleküle durch Stösse erster und zweiter Art, für welche die quantitativen Erfahrungen durch die künstlich erzeugten Elektronenstösse bestimmter kinetischer Energie gewonnen wurden. Auf dieser Grundlage können dann die Stösse der in ungeordneter Wärmebewegung befindlichen Einzelteilchen eines Systems behandelt werden, die durch ihre Wechselwirkung mit der chemischen Energie reaktionsfähiger Moleküle eine plausible Deutung für den kinetischen Verlauf chemischer Reaktionen zu bilden scheinen.

Die Abschnitte über Photolumineszenz und über Stösse zeichnen sich durch eine didaktisch sehr klare Darstellung des Materials aus, wobei Pringsheim und Franck wohl ihre bei früheren Zusammenfassungen über ihr Spezialgebiet gewonnene Erfahrung zugute kam. Die Noddacksche Darstellung der Photochemie ist dagegen in der Anordnung des Stoffes und der Auswahl der Beispiele nicht immer ganz glücklich. Physiker und Chemiker würden in einem Handbuch der Physik die Ableitungen Einsteins für das Äquivalentgesetz erwarten, und auch die Vorstellungen über den Mechanismus der photochemischen Vorgänge sind in Wirklichkeit nicht so abgeschlossen, wie es die Darstellung vermuten lässt. Der Noddacksche Abschnitt über Chemielumineszenz ist als eine der ersten Zusammenfassungen auf diesem Gebiet zu begrüssen. Auf einige kleine Versehen sei hier hingewiesen: In der Warburgschen Fassung des Einsteinschen Gesetzes auf S. 598 wird die Wellenlänge in μ, nicht in $m\mu$ gemessen. Auf S. 613 wird die stationäre Dianthracenkonzentration bei der photochemischen Anthracenpolymerisation zu 50% angegeben. Dieser Wert kommt in keiner Arbeit des Referenten vor.

F. Weigert.

Handbuch der Mineralchemie von C. Doelter. Band III, 2. Hälfte, Lieferung 14 (Bogen 71—78). Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1926. Geh. M. 7.—.

Die vorliegende Schlusslieferung des Bandes III, 2. Hälfte enthält den Abschluss der Beschreibung der Platinmetalle, wobei in erfreulicher Weise auch die metallographische Literatur weitgehend berücksichtigt ist. Besonderes Interesse verdient aber der Nachtrag über das Hafnium, welcher von G. v. Hevesy selbst verfasst ist und eine kurze, aber ausgezeichnete Darstellung unserer jetzigen Kenntnisse von dem neuentdeckten Element gibt, insbesondere auch über die geochemischen Beziehungen seines Vorkommens.

W. Eitel.

Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Von Formánek und Knop. Julius Springer, Berlin 1925. Preis M. 36.—.

Nach langer Pause, die der Krieg und Herrn Formáneks Erkrankung verursachten, ist die dritte Lieferung des zweiten Teils der zweiten Auflage erschienen. Hatte sich Formánek in der ersten Auflage auf die Spektroskopie im sichtbaren Spektrum beschränkt, so bedient er sich in diesem Bande, der die gelben Farbstoffe behandelt, der Spektrographie im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet. Damit gelingt eine gegenüber den früheren Angaben vollständigere Identifizierung der gelben Farbstoffe, die das Licht ja gerade im Gebiete der Empfindlichkeitsgrenze unseres Auges absorbieren, an der die Photographie aber keine Schranke findet. Die Beschreibung der Methode wird zweckmässig und für die praktischen Ziele des Buches genügend auf etwa 50 Seiten gegeben. Ebenso wie bei der Spektroskopie beschränkt sich Formánek auch hier auf eine Ermittlung der Lage und auf rohe Schätzung der Tiefe der Hauptbanden in verschiedenen Medien. Es ist interessant, wie reiche praktische Ergebnisse diese Methode liefert; neue wissenschaftliche Erkenntnisse über den Zusammenhang von Konstitution und Farbe dürfen wir von ihr kaum erwarten; denn dazu bedürfen wir nicht nur einer annähernden Kenntnis der Absorption, sondern quantitativer Messungen der Extinktionen in den fraglichen Gebieten. Eine systematische Ermittlung dieser Daten wurde von anderer Seite[1]) jetzt mit grossen Mitteln begonnen. Andererseits aber zeigt der vorliegende Band, wie Beschränkung der Exaktheit einer Methode, die in aller Strenge nur schwierig zu handhaben ist, der Praxis eine wertvolle und einfache Hilfe zur Lösung ihrer Probleme bieten kann. — Die Ausstattung des Buches ist sehr gut, der Preis erscheint hoch. *A. Weissberger.*

Lehrbuch der Physik, von Müller-Pouillet. 11. Auflage, herausgegeben von A. Eucken. III. Band, 2. Hälfte. K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme, unter Mitwirkung von H. G. Grimm. 436 Seiten mit 52 Figuren. Friedr. Vieweg & Sohn A.-G., Braunschweig 1926. Preis: geh. M. 21.—, geb. M. 24.—.

Da der Name des Verfassers für peinlichste Gründlichkeit und reinste Sachlichkeit garantiert, erfüllt der gediegene Inhalt dieses Buches nur eine von vornherein gemachte Voraussetzung. Zunächst wird die kinetische Gastheorie elementar entwickelt; es wird gezeigt, wie sich die makroskopischen Grössen Druck, Temperatur, spezifische Wärme usw. aus den Atomgrössen aufbauen. Zuerst auf das Einfachste angelegt, werden die Betrachtungen in dem Masse vertieft, in welchem es das Eindringen in den Gegenstand erfordert; die Barometerformel, das Maxwellsche Verteilungsgesetz, Stosszahl und freie Weglänge — all dies wird so aneinandergefügt, dass es sich eher liest wie ein spannender Roman als wie ein physikalisches Lehrbuch. Es werden die Strömungs- und Leitungserscheinungen behandelt — der Transport von Masse, Impuls und Energie vermittels des gaskinetischen Stossmechanismus; der Anschluss an die Hydrodynamik wird hergestellt.

Dann wird — nach Abschluss der elementaren Darstellung — die ganze Theorie auf der Grundlage der Statistik neu aufgebaut, wobei zuerst diese Basis gründlich auseinandergesetzt wird unter Beibehaltung des klassischen Standpunktes. Die Quanten und ihre Wirkung auf die Struktur des Phasenraumes werden auf später verschoben. Aus den allgemeinen statistischen Formeln ergeben sich wiederum die thermodynamischen Grössen ihrem Absolutwert nach. Damit ist das Rüstzeug für die Behandlung der ver-

[1]) Scientific Pap. Bureau of Standards 440 (1922); Ind. and Eng. Chem. **16**, 797 (1924); **18**, 627, 700 (1926).

schiedenen Körperklassen geschmiedet und es wird auf die Anwendung der Theorie übergegangen. Zuerst die Gase: die Zustandsgleichung idealer Gase und die van der Waalsschen Korrekturen werden abgeleitet und die Darstellung an jeder Stelle bis auf die neuesten Ergebnisse geführt; dann leitet der Verfasser die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsformeln für die Dissoziation mehratomiger Gase ab. Ein Kapitel über den festen Körper — gemeinsam mit H. G. Grimm verfasst — schildert den heutigen Stand unserer Kenntnisse über den Aufbau der Kristallgitter, die Polymorphie, den Schmelz- und Verdampfungsvorgang sowie über die Zustandsgleichung des festen Körpers. Dann folgt die Darstellung der nicht sehr weit getriebenen Theorie der Flüssigkeiten und als Abschluss eine recht eingehende Schilderung der flüssigen Kristalle.

Nach Behandlung der aus einer Komponente bestehenden Systeme geht der Verfasser zur Besprechung der Lösungen und Gemenge über, welche auch wieder — ein breites Gebiet von Erscheinungen umfassend — doch an allen Stellen so tief getrieben ist, als es unsere heutigen Kenntnisse erlauben. Die Theorie der Schwankungen wird entwickelt und auf die Brownsche Bewegung angewendet, deren Zusammenhang mit Diffusion und Koagulation in helles Licht gerückt wird.

Dann erst — nach der Durchführung der Anwendung der klassischen Statistik — wird die Quantentheorie eingeführt. Es wird gezeigt, wie, nachdem gewisse Unstimmigkeiten mit der Erfahrung das Vertrauen in die klassische Statistik erschüttert hatten, die Quantenhypothese den Anschluss an das Experiment wieder herbeiführte und wie die unter ihrem Einfluss modifizierte Statistik zu neuen Formeln für das Dampfdruck- und Dissoziationsgleichgewicht und schliesslich zur Begründung des Nernstschen Wärmetheorems führt. Ein kurzes Kapitel ermöglicht es dem Wissbegierigen, sich über die Weiterbildung der statistischen Mechanik zu informieren; zum Schluss sind Zahlenwerte und historische Daten zusammengestellt.

Wenn man den Gehalt dieses Buches betrachtet, so muss man staunen, welche Summe von Erfahrung und Wissen der Verfasser in diesem Band niedergelegt hat und doch verschwindet — wenigstens nach Ansicht des Referenten — das grosse Was neben dem bewunderungswürdigen Wie. Die Art der Darstellung ist es, die dieses Buch in erster Linie auszeichnet. Hier sieht man, wie mathematische Formeln nur stenographisch abgekürzte Sätze physikalischen Inhalts bilden, lernt sie lesen und den ihnen zugrunde liegenden Gehalt ausschöpfen. Durch geschickte Schreibweise werden auch ganz komplizierte Formeln so zerlegt, dass man die Bedeutung ihrer einzelnen Teile erkennt und so gezwungen, ihren Inhalt auch für den Lernenden klar und deutlich erkennen zu lassen. Man kann nur die Studenten beneiden, welche die kinetische Gastheorie aus einem solchen Buch lernen können, und wünschen, dass ihm noch recht viele andere aus der bewährten Hand des Verfassers folgen mögen. *H. Mark.*

Anregung von Quantensprüngen durch Stösse. Von Dr. J. Franck, Professor an der Universität Göttingen, und Dr. P. Jordan, Assistent am Physikalischen Institut Göttingen. Band III der Sammlung: Struktur der Materie in Einzeldarstellungen. VIII + 312 Seiten mit 51 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1926. Preis geb. M. 21.—.

Nach einer kurzen theoretischen Einleitung, die mit den Formulierungen der neuen Quantenmechanik schliesst, gibt das vorliegende Buch eine übersichtliche Darstellung des wichtigen Gebiets der Stossanregung von Quantensprüngen, das der eine der beiden Verfasser erschlossen hat und richtunggebend beeinflusst.

Die überwiegende Mehrzahl der Untersuchungen hat Elektronen als Träger eindeutig bestimmter Werte der kinetischen Energie gewählt; dementsprechend steht die

Anregung durch Elektronenstoss im Vordergrund und das erste Kapitel behandelt zunächst die Kinetik langsamer Elektronen und die elastischen Zusammenstösse, deren Nachweis für die Erforschung der unelastischen Anregungsstösse grundlegend war, das abweichende Verhalten von Stoss- und Wirkungsquerschnitt bei sehr kleinen Elektronengeschwindigkeiten und die Ergebnisse der Theorie von Hertz über die Bewegung langsamer Elektronen in Gasen ohne Elektronenaffinität. Mit den Methoden zur Bestimmung kritischer Potentiale durch Elektronenstoss befasst sich das zweite Kapitel: zuerst mit den allgemeinen Erfordernissen, die an die Apparatur zu stellen sind, sodann mit den verschiedenen Methoden zur Messung der Anregungs- und Ionisierungsspannung, die zwar in ihren Behelfen weitgehende Ähnlichkeit zeigen, aber prinzipiell so sehr differieren, dass gelegentlich der gleiche Effekt, der der einen Methode als Grundlage dient, bei einer anderen als störende Nebenerscheinung auftritt; anschliessend wird noch die Kombination der Spannungsmessungsmethoden mit der spektroskopischen Beobachtung behandelt und die bei ionisierten Teilchen mit viel Erfolg verwendete Bestimmung des Verhältnisses von Ladung und Masse. Darauf folgt im dritten Kapitel eine Übersicht der bei der Anregung und Ionisierung von Atomen gewonnenen Ergebnisse. Die bei den einzelnen Elementen gefundenen kritischen Potentiale werden im Zusammenhang der Spektralterme dargestellt. Fast durchweg ist dabei die neue Sommerfeldsche Termbezeichnung verwendet, die zu Beginn des Kapitels in einleitenden Worten erläutert wird. Für den auf spektroskopischem Gebiet nicht Heimischen ist diese Erläuterung nicht ganz ausreichend und er muss zu seiner Orientierung noch die Originalarbeiten heranziehen, welche die Termbezeichnung seit der letzten Auflage des Sommerfeldschen Buches umgestaltet haben. Die Wahrscheinlichkeit der Anregung bzw. Ionisierung bildet das Thema des vierten Kapitels. Der experimentelle Befund, der, bei starker Parallelität zur Strahlungsanregung, doch in bestimmten Fällen eine grössere Wahrscheinlichkeit für die Stossanregung ergibt, wird durch theoretische Erörterungen bis in feinste Einzelheiten verständlich gemacht.

Nachdem im fünften Kapitel noch die Energieübertragung durch atomare Gebilde behandelt wird, wie sie beim Stoss positiver Ionen, sowie bei Temperaturanregung und Temperaturionisation vorliegt, folgt im sechsten Kapitel die Erörterung der Möglichkeiten zur Energieabgabe, die für ein angeregtes Atom bestehen. Dem Abschnitt über die natürliche Lebensdauer und die Methoden zu ihrer Bestimmung schliesst sich eine grundsätzliche Betrachtung über Stösse zweiter Art an und eine Darstellung der fruchtbaren Anwendung dieser von Klein und Rosseland erhobenen thermodynamischen Forderung auf die experimentellen Ergebnisse. Schliesslich wird noch die Frage der Übergangswahrscheinlichkeit bei Atomstössen untersucht und gezeigt, dass durch eine theoretische Betrachtung, die von Nordheim angebahnt ist, die Resultate neuerer Experimentalarbeiten erklärbar werden.

Den Molekülen und der Erörterung ihrer kritischen Potentiale sind das siebente und das achte Kapitel gewidmet. Die Ergebnisse der allerletzten Zeit, die Berechnungen der Dissoziationsenergie aus spektralen Daten bei Wasserstoff und den Halogenen, bei Sauerstoff, Stickstoff und auch bei heteropolaren Molekülen bringen im Verein mit den älteren und neueren Messungen über die Energieübertragung durch Elektronenstoss erweiterte Kenntnis auch über das Schicksal angeregter Moleküle. Die Folgerungen, die sich daraus für Photochemie und Reaktionskinetik ergeben, werden im letzten Kapitel kurz dargestellt.

Die Zahl der Arbeitsgebiete, bei denen die quantenhafte Energieübertragung eine wichtige Rolle spielt, ist gross und wächst ständig. Für jeden, der in einem dieser Gebiete arbeitet, ist dieses Buch ein unentbehrliches Hilfsmittel. *G. Kornfeld.*

Beiträge zum Hydratproblem. VI.

Wasserüberführung in Lösungen organischer Elektrolyte.

Von

Heinrich Remy und Hermann Reisener.

(Eingegangen am 25. 1. 27.)

Die Ausdehnung der Bestimmungen der elektrolytischen Wasserüberführung auf Lösungen organischer Elektrolyte erschien uns aus dem Grunde von Interesse, weil manche Tatsachen für die Annahme sprechen, dass die organischen Ionen in wässeriger Lösung im Vergleich zu den elementaren anorganischen im allgemeinen weniger wasserumhüllt sind. So hat G. v. Hevesy[1]) auf Grund eines von ihm gefundenen gesetzmässigen Zusammenhangs zwischen Grösse und elektrischer Ladung von Ionen und Dispersoiden geschlossen, dass die meisten organischen Ionen wegen ihres im Vergleich zu den elementaren anorganischen Ionen grösseren Durchmessers in geringerem Betrage als diese wasserumhüllt sind. Die grösseren unter den organischen Ionen sollen überhaupt nicht merklich wasserumhüllt sein. Zu dem gleichen Ergebnis führen auch die Untersuchungen von Richard Lorenz über die Zusammenhänge zwischen der elektrolytischen Beweglichkeit der Ionen und ihren Volumina bzw. ihrer „Raumerfüllung"[2]). Lorenz fand, dass die elektrolytischen Beweglichkeiten der einwertigen organischen Ionen fast ausnahmslos zwischen den Grenzwerten liegen, die sich für diese auf Grund des Raumes, den sie in ihren festen und flüssigen Verbindungen einnehmen, unter Annahme der Anwendbarkeit des Stokeschen Gesetzes zur Berechnung ihrer Geschwindigkeit aus dem Radius ergeben[3]). Auch die anorganischen Komplexionen (mit Ausnahme derer von Aquosalzen) stimmen in ihren Beweglichkeiten mit den vorausberechneten überein[4]), nicht dagegen die elementaren anorganischen Ionen[5]). Nimmt

[1]) Jahrbuch f. Radioakt. und Elektronik **11**, 419 (1914); **13**, 271 (1916); Kolloidzeitschr. **21**, 129 (1917).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **94** ff. Vgl. auch R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922.

[3]) Lorenz und Posen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **94**, 265 (1916).

[4]) Lorenz und Posen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **96**, 217 (1916).

[5]) Lorenz und Posen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **96**, 231 (1916).

man an, dass das von der Regel abweichende Verhalten der letzteren mit ihrer Hydratation in wässeriger Lösung zusammenhängt, so folgt für die der Regel gehorchenden organischen Ionen, dass sie nicht, oder zum mindesten weniger als die anorganischen hydratisiert sind[1]). Wenn dies zutrifft, müssen Elektrolyte mit einwertigem organischen Kation eine geringere Wasserüberführung in Richtung des positiven Stromes zeigen als solche mit einwertigem anorganischen Kation. Führt man die geringere Beweglichkeit der kleinen anorganischen Ionen mit R. Lorenz nicht auf Hydratation, sondern auf Beeinflussung durch die Dipolmoleküle, aus denen das Wasser besteht, zurück, so ist gleichfalls zu erwarten, dass die Wasserüberführung in Lösungen von Elektrolyten mit organischem Kation in der Regel kleiner sein wird als in Lösungen rein anorganischer Elektrolyte mit gleichem Anion. Denn auch in diesem Falle muss die Wasserüberführung mit der Grösse des Ions in Zusammenhang stehen und zwar so, dass die grösseren organischen Ionen, bei denen nach Lorenz[2]) die elektrodynamische Beeinflussung der Beweglichkeit verschwindend gering ist, auch den geringsten Einfluss auf die Bewegung des Wassers ausüben.

Unsere experimentellen Bestimmungen haben in der Tat für Elektrolyte mit organischem Kation durchweg niedrigere Werte der elektrolytischen Wasserüberführung ergeben, als sie bei den Elektrolyten mit gleichwertigem elementaren anorganischen Kation beobachtet wurden. Während die elektrolytische Wasserüberführung bei den letzteren positive Werte[3]) aufwies, nicht selten sogar von erheblichem Betrage, wanderte das Wasser in den Lösungen der untersuchten organischen Chloride durchweg in Richtung auf die Anode (vgl. Tabelle 1, in der unter 𝔚 die Beträge der elektrolytischen Wasserüberführung in Mol pro Faraday verzeichnet sind).

Bei den Stoffen mit grossem organischen Kation — den Chloriden des Aniliniums, Toluidiniums, Pyridiniums und Chinoliniums — erreicht die Wasserüberführung entgegengesetzt der Stromrichtung erhebliche Beträge. Bei den aliphatisch substituierten Ammoniumchloriden — soweit sie von uns untersucht wurden — ist dagegen die Wasserüberführung in Richtung zur Anode durchweg nur gering. Die Volumen-

[1]) Die Ausführungen von N. R. Dhar in Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **159**, 57 (1926) sprechen nicht hiergegen, da die Viskosität ausser durch die Hydratation auch noch durch andere Faktoren beeinflusst werden kann.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 424 (1920).

[3]) Die elektrolytische Wasserüberführung wird positiv gerechnet, wenn sie in Richtung des positiven Stromes statthat.

Tabelle 1. Elektrolytische Wasserüberführung in 1 norm. Lösungen organischer Chloride.

Elektrolyt	$\mathfrak{W}$	Elektrolyt	$\mathfrak{W}$	Elektrolyt	$\mathfrak{W}$
[⬡$-NH_3$]Cl	−2·0	$[CH_3 . NH_3]Cl$	−0·66		
[H_3C-⬡$-NH_3$]Cl	−2·1	$[(CH_3)_2NH_2]Cl$	−0·27	$[C_2H_5 . NH_3]Cl$	−0·23
[⬡$N-H$]Cl	−0·9	$[(CH_3)_3NH]Cl$	−0·20	$[n\text{-}C_3H_7 . NH_3]Cl$	−0·16
[⬡⬡$N-H$]Cl	−1·2	$[(CH_3)_4N]Cl$	−0·30		

verringerung, die die kathodische Lösung infolge der Wanderung des Wassers zur Anode erleidet, ist hier sogar meist geringer als die Ausdehnung, die die Lösung durch die Konzentrationszunahme des Salzes im Kathodenraum erfährt. Daher tritt die Wanderung des Wassers in Richtung zur Anode erst in Erscheinung, nachdem an den beobachteten Volumenänderungen die der Konzentrationsänderung Rechnung tragenden Volumkorrektionen angebracht sind. Nur beim Methylammoniumchlorid, dessen (scheinbares) Volumen in Lösung am kleinsten und dessen Wasserüberführung entgegengesetzt der Stromrichtung unter den untersuchten aliphatisch substituierten Ammoniumverbindungen am grössten ist, ist die Wanderung des Wassers zur Anode unmittelbar beobachtbar.

Infolge der bei den organischen Salzen verhältnismässig grossen und auf Grund der zur Zeit zur Verfügung stehenden experimentellen Daten noch nicht ganz genau berechenbaren Volumkorrektionen (vgl. den experimentellen Teil) stehen die mit den organischen Salzen erhaltenen Ergebnisse zahlenmässig an Genauigkeit hinter den mit den meisten der einfachen anorganischen Salze erhaltenen[1]) zurück. Das allgemeine Resultat, dass die elektrolytische Wasserüberführung in den Lösungen der Chloride einwertiger organischer Basen wesentlich geringer ist als in Chloridlösungen mit einwertigen anorganischen Kationen wird hierdurch jedoch nicht berührt.

Versuchsteil.

Die Bestimmung der Wasserüberführung wurde nach der Diaphragmenmethode analog wie bei den früher untersuchten anorganischen Halogeniden vorgenommen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 394 (1926).

Die untersuchten organisch substituierten Ammoniumchloride waren grösstenteils von uns selbst hergestellt und gereinigt worden. Die Reinheit wurde, wo angängig, durch Schmelzpunktsbestimmungen kontrolliert.

Die Flüssigkeitsverschiebungen.

Die bei der Elektrolyse der organisch substituierten Ammoniumchloride in 1 norm. Lösungen erhaltenen Flüssigkeitsverschiebungen waren meist so gering, dass erheblich grössere Strommengen als früher durch die Lösungen gesandt werden mussten, um messbare Verschiebungen zu erhalten. Daher musste die Versuchsdauer in der Regel gegenüber den früheren Bestimmungen bedeutend verlängert werden. Nur beim Anilinium- und Toluidiniumchlorid erfolgte die Wanderung der Menisken in den Kapillaren verhältnismässig geschwind und zwar im Sinne einer Wanderung des Wassers zur Anode.

Ausser in den 1 norm. Lösungen wurden durchweg auch in niedrigeren Konzentrationen Messungen ausgeführt; insbesondere wurde stets die Flüssigkeitsverschiebung in den $^1/_{1000}$ norm. Lösungen bestimmt, da diese ein Mass für die in Betracht zu ziehende Elektroendosmose ergibt.

Tabelle 2. Spezifische Elektroendosmose *Os* von organischen Elektrolyten in $^1/_{1000}$ norm. Lösungen durch Pergamentpapier.

Elektrolyt	$Os \cdot 10^6$	Elektrolyt	$Os \cdot 10^6$
$[C_6H_5-NH_3]Cl$	1·6	$[CH_3 . NH_3]Cl$	1·7
		$[(CH_3)_2NH_2]Cl$	1·5
$[H_3C-C_6H_4-NH_3]Cl$	1·4	$[(CH_3)_3NH]Cl$	1·2
$[C_5H_5NH]Cl$	3·1	$[(CH_3)_4N]Cl$	1·3
		$[C_2H_5 . NH_3]Cl$	0·8
$[C_9H_7NH]Cl$	6·3	$[n\text{-}C_3H_7 . NH_3]Cl$	0·9

Die spezifische Elektroendosmose *Os* (siehe Tabelle 2) wurde in den $^1/_{1000}$ norm. Lösungen der organischen Chloride teilweise höher gefunden als in den Lösungen der Alkalichloride. Insbesondere gilt dies bezüglich der Lösungen des Chinolinium- und Pyridiniumchlorids, deren grosse Kationen also offenbar vom Pergamentpapier besonders wenig adsorbiert werden. In viel geringerem Masse gilt es auch bezüglich des Anilinium- und Toluidiniumchlorids. Für das letztere ist früher

durch Adsorptionsversuche nachgewiesen worden[1]), dass es nicht in höherem Betrage, wahrscheinlich sogar noch weniger als Kaliumchlorid vom Pergamentpapier aufgenommen wird. Seine spezifische Elektroendosmose in $^1/_{1000}$ norm. Lösung entspricht ungefähr der des Natriumchlorids.

In der voraufgehenden Abhandlung dieser Reihe ergab sich, dass bei Elektrolyten, die eine wesentlich höhere spezifische Elektroendosmose in $^1/_{1000}$ norm. Lösungen zeigen als das Kaliumchlorid, mit der Möglichkeit gerechnet werden muss, dass in den 1 norm. Lösungen die Elektroendosmose noch nicht praktisch auf Null herabgesunken ist. Dieser Fall könnte hier insbesondere beim Chinolinium- und beim Pyridiniumchlorid vorliegen, die in $^1/_{1000}$ norm. Lösungen ganz besonders grosse Flüssigkeitsverschiebungen in Richtung des positiven Stromes zeigten. Bei Inrechnungstellen der Elektroendosmose würden sich die negativen Beträge der Wasserüberführung bei diesen beiden Stoffen noch vergrössern, da in diesen Fällen die in Richtung auf die Kathode stattgehabte Elektroendosmose die zur Anode gerichtete Wasserüberführung teilweise kompensiert. Andererseits war jedoch der Widerstand der mit den 1 norm. Lösungen getränkten Pergamentpapierdiaphragmen bei all den untersuchten organischen Elektrolyten derartig klein, dass er sich mit den früher von uns zu seiner Bestimmung bei den anorganischen Stoffen angewandten Verfahren nicht mehr einigermassen genau messen liess. Infolgedessen war es nicht möglich, die in den $^1/_{1000}$ norm. Lösungen bestimmte Elektroendosmose auf das in den 1 norm. Lösungen der organischen Elektrolyte innerhalb des Diaphragmas herrschende Potentialgefälle umzurechnen. Es lässt sich jedoch sagen, dass sie wegen des äusserst geringen Potentialabfalls innerhalb der Diaphragmen wesentlich geringer sein muss, als sie es sein würde, wenn die Widerstände der mit 1 norm. Lösungen der organischen Elektrolyte getränkten Diaphragmen von der gleichen Höhe wären, wie im Durchschnitt die der mit den entsprechenden Lösungen der anorganischen Elektrolyte getränkten Diaphragmen gefunden worden waren. Der Einfluss der Elektroendosmose auf die beobachtete Flüssigkeitsverschiebung wird also bei den organischen Elektrolyten sicher auch noch in den Fällen praktisch vernachlässigt werden dürfen, wo die spezifische Elektroendosmose in $^1/_{1000}$ norm. Lösungen der des Natriumchlorids gleichkommt, oder diese, wie es z. B. beim Aniliniumchlorid der Fall ist, ein wenig übertrifft.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 41 (1926).

Zwischen der Adsorbierbarkeit eines Elektrolyten durch Pergamentpapier und der spezifischen Leitfähigkeit einer mit dem Elektrolyten getränkten Pergamentpapiermembran scheint ein gesetzmässiger Zusammenhang zu bestehen. Wenigstens war in den von uns untersuchten Fällen in 1 norm. Lösung der Bruchteil der spezifischen Leitfähigkeit der mit Lösung getränkten Membran von der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung selbst um so kleiner, je mehr von dem betreffenden Elektrolyten die Membran zu adsorbieren vermochte (siehe Tabelle 3). Es kann dies nicht darauf beruhen, dass das Konzentrationsgleichgewicht bei der Widerstandsmessung noch nicht hergestellt war; denn die Widerstandsmessungen erfolgten nicht nur durchweg erst nach wochenlangem Liegen der Membranen in den Lösungen, sondern auch immer erst nach mehrfachem Stromdurchgang durch die Membran hindurch.

Tabelle 3. Spezifische Leitfähigkeit von mit Elektrolytlösung getränktem Pergamentpapier und Elektrolytadsorption durch dasselbe.

Elektrolyt	Spez. Leitfähigkeit der mit 1 norm. Lösung getränkten Membran in Bruchteilen der spez. Leitfähigkeit der Lösung	Adsorbierbarkeit des Elektrolyten
$\left[H_3C-\langle\quad\rangle-NH_3\right]Cl$	etwa $1/2$	steigende Ad-
KCl	„ $1/4$	sorbierbarkeit
$BaCl_2$	„ $1/5$	durch Perga-
HCl	„ $1/10$	mentpapier ↓

Ermittlung der Volumkorrektion.

Um aus der gemessenen Volumzunahme[1]) der Lösung an der Kathode die Menge des dorthin übergeführten Wassers zu erhalten, muss in Rücksicht auf die mit dem Übergang des Chlorsilbers in Silber verbundene Kontraktion die Volumdifferenz zwischen dem Chlorsilber und dem daraus gebildeten Silber zu der gemessenen Ausdehnung[1]) addiert, dagegen die Ausdehnung, die die Kathodenlösung durch Konzentrationszunahme des Elektrolyten erfährt, in Abzug gebracht werden. Für die Anodenlösung gilt bei unserer Versuchsanordnung das gleiche, nur alles mit umgekehrtem Vorzeichen.

[1]) Volumabnahme bzw. Kontraktion wird als negative Zunahme bzw. negative Ausdehnung gerechnet.

Die Wasserüberführung $\mathfrak{W}$ (d. h. der Wassertransport zur Kathode in Mol pro Faraday) ergibt sich also aus der Gleichung:

$$\mathfrak{W} = \frac{1}{18{\cdot}03}\left(\frac{dv}{F} + 15{\cdot}46 - (1-n)\,\varphi\right),$$

worin $\frac{dv}{F}$ die gemessene Flüssigkeitsverschiebung in Richtung des positiven Stromes in Kubikzentimern pro Faraday, n die (experimentelle)[1] Überführungszahl des Anions und φ das „scheinbare Äquivalentvolumen" des gelösten Stoffes bedeutet. 15·46 ist die Differenz der Molekularvolumina von Chlorsilber und Silber. 18·03 ist das Molekularvolumen des Wassers bei der Versuchstemperatur (15°).

a) Die scheinbaren Volumina der untersuchten Salze in Lösung.

Die scheinbaren Volumina der untersuchten Chloride in ihren 1 norm. Lösungen wurden aus den spez. Gewichten der Lösungen berechnet mittels der Formel:

$$\varphi = \frac{A}{s_w} - 1000\,\frac{\sigma - 1}{a}. \qquad (1)$$

φ = scheinbares Äquivalentvolumen des Stoffes in der Lösung.
A = Äquivalentgewicht des gelösten Stoffes.
a = Konzentration des gelösten Stoffes in Grammäquivalenten pro Liter.
σ = spez. Gewicht der Lösung, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.
s = spez. Gewicht der Lösung, bezogen auf Wasser von 4° (= Dichte der Lösung).
s_w = spez. Gewicht des Wassers bei der Temperatur der Lösung, bezogen auf Wasser von 4° (= Dichte des Wassers bei der Temperatur der Lösung).

Man gelangt zu der Formel in einfacher Weise auf Grund der folgenden Überlegung.

1 Liter = 1000 cm³ = Volumen des gelösten Stoffes plus Volumen des in der Lösung enthaltenen Wassers.

---

[1]) Streng genommen müsste die wahre Überführungszahl eingesetzt werden. Zu deren Berechnung bedarf man aber des Näherungswertes der Wasserüberführung, den man aus obiger Gleichung mit Hilfe der experimentellen Überführungszahl erhält. Da für die Überführungszahlen der organischen Elektrolyte nur ungefähre Werte eingesetzt werden konnten, sind für die Wasserüberführungen nur die ersten Näherungswerte berechnet worden.

Nimmt man an, dass, während das spezifische Volumen des Wassers unverändert bleibt, der gelöste Stoff beim Lösen sein Volumen ändert und in der Lösung das „scheinbare Äquivalentvolumen" φ besitzt, so kann man setzen:

Volumen des Wassers in der Lösung

$$= \frac{\text{Gewicht des Wassers}}{\text{Dichte des Wassers (bei der Temperatur der Lösung)}}.$$

Scheinbares Volumen des gelösten Stoffes $= a\varphi$.

Gewicht des Wassers = Gewicht des Liters Lösung minus Gewicht des gelösten Stoffes $= 1000\,s - aA$.

$$\text{Volumen des Wassers} = 1000 - a\varphi = \frac{1000\,s - aA}{s_w},$$

$$\varphi = \frac{A}{s_w} - \frac{1000}{a}\left(\frac{s}{s_w} - 1\right),$$

woraus Gleichung (1) hervorgeht, wenn man σ für $\frac{s}{s_w}$ einsetzt[1]).

In Tabelle 4 sind die von uns mittels der Mohrschen Wage bestimmten spez. Gewichte der untersuchten Lösungen und die daraus berechneten scheinbaren Molekularvolumina eingetragen.

Tabelle 4. Spez. Gewichte 1 norm. wässeriger Lösungen organischer Elektrolyte und scheinbare Volumina der letzteren in den Lösungen.

Elektrolyt	Formel	Molekulargewicht	t^0	Spez. Gewicht der wässerigen Lösung bei t^0, bezogen auf Wasser von t^0	Scheinbares Volumen des Stoffes in der Lösung
Aniliniumchlorid	$[C_6H_5 . NH_3]Cl$	129·52	17	1·0231	106·6
p-Toluidiniumchlorid	$[CH_3 . C_6H_4 . NH_3]Cl$	143·54	17	1·0241	119·6
Pyridiniumchlorid	$[C_5H_5NH]Cl$	115·51	15	1·0204	95·21
Chinoliniumchlorid	$[C_9H_7NH]Cl$	165·6	15	1·0373	128·4
Methylammoniumchlorid	$[CH_3 . NH_3]Cl$	67·51	15	1·0139	53·67
Dimethylammoniumchlorid	$[(CH_3)_2NH_2]Cl$	81·53	15	1·0190	62·60
Trimethylammoniumchlorid	$[(CH_3)_3NH]Cl$	95·54	14·5	1·0193	76·32
Tetramethylammoniumchlorid	$[(CH_3)_4N]Cl$	109·56	15	1·0204	89·25
Äthylammoniumchlorid	$[C_2H_5 . NH_3]Cl$	81·53	15·5	1·0180	63·61
n-Propylammoniumchlorid	$[C_3H_7 . NH_3]Cl$	95·54	15	1·0179	77·73

[1]) F. Kohlrausch und W. Hallwachs, Wied. Ann. **53**, 14 (1894), gelangen auf etwas anderem Wege zu derselben Formel.

b) **Die Überführungszahlen.**

Als annähernde Werte für die auf 1 Faraday bezogenen Konzentrationsänderungen wurden die Überführungszahlen in den grössten Konzentrationen, für die sie aus den in der Literatur vorhandenen Leitfähigkeitsdaten berechenbar waren, eingesetzt, d. h. für die Chloride der aromatischen Basen in 0·0156 norm., für die der anderen in 0·031 norm. Lösungen. Die Berechnung erfolgte nach der Formel:

$$n_c = \frac{l_c^{Cl}}{\Lambda_c},$$

worin Λ_c die Äquivalentleitfähigkeit des Chlorids, l_c^{Cl} die elektrolytische Beweglichkeit der Chlorionen, beide bei der Konzentration c, bedeuten. Die Äquivalentleitfähigkeiten der Chloride, die von Bredig[1]) bestimmt und in den bekannten Tabellenwerken verzeichnet sind, wurden von 25° auf 18° mittels des Temperaturkoeffizienten 0·022 umgerechnet. Die elektrolytische Beweglichkeit der Chlorionen bei 18° wurde für die Konzentration 0·0156 mit 60·8, für die Konzentration 0·031 mit 59·36 eingesetzt.

In den Tabellen 5 und 6 sind die so berechneten experimentellen Überführungszahlen verzeichnet.

Tabelle 5. Überführungszahlen in $^1/_{64}$ norm. Lösungen, berechnet aus den Beweglichkeiten (bei 18°).

Elektrolyt	Überführungszahl des Anions
Aniliniumchlorid	0·683
p-Toluidiniumchlorid .	0·705
Pyridiniumchlorid . . .	0·630
Chinoliniumchlorid . .	0·686

Tabelle 6. Überführungszahlen in $^1/_{32}$ norm. Lösungen, berechnet aus den Beweglichkeiten (bei 18°).

Elektrolyt	Überführungszahl des Anions
$[CH_3 . NH_3]Cl$	0·565
$[(CH_3)_2NH_2]Cl$	0·603
$[(CH_3)_3NH]Cl$	0·623
$[(CH_3)_4N]Cl$	0·646
$[C_2H_5 . NH_3]Cl$	0·622
$[nC_3H_7 . NH_3]Cl$	0·666

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 191 (1894).

Tabelle 7.

Versuch Nr.	Elektrolyt	H_2 in Kubikzentimeter	Versuchsdauer in Minuten	Verschiebung in Kubikmillimeter		Gemessene mittlere Flüssigkeitsverschiebung pro Faraday in Kubikzentimeter	Volumkorrektion in Kubikzentimeter	$\mathfrak{W}$
				Anode	Kathode			
1a	Aniliniumchlorid	5·743	15	— 8·82	— 9·68	—18·04	—18·33	— 2·017
1b	Aniliniumchlorid	5·668	12	— 9·68	— 7·06	—16·54	—18·33	— 1·934
2a	*p*-Toluidiniumchlorid	4·217	12	— 7·06	— 4·40	—15·22	—19·82	— 1·943
2b	*p*-Toluidiniumchlorid	4·989	20	— 8·80	— 9·70	—20·76	—19·82	— 2·251
3a	Pyridiniumchlorid	12·51	35	6·17	0·88	3·16	—19·77	— 0·921
3b	Pyridiniumchlorid	13·61	35	3·52	2·65	2·54	—19·77	— 0·956
4a	Chinoliniumchlorid	12·51	35	3·45	4·14	3·40	—24·86	— 1·190
4b	Chinoliniumchlorid	13·61	35	3·45	3·45	2·84	—24·86	— 2·221
5a	Methylammoniumchlorid	10·40	45	— 4·83	— 3·45	— 4·46	— 7·89	— 0·686
5b	Methylammoniumchlorid	10·26	65	— 3·15	— 2·76	— 3·39	— 7·89	— 0·626
6a	Dimethylammoniumchlorid	10·40	45	4·39	3·55	4·28	— 9·39	— 0·283
6b	Dimethylammoniumchlorid	10·26	65	4·14	5·02	5·00	— 9·39	— 0·244
7a	Trimethylammoniumchlorid	6·576	120	5·29	5·28	9·01	—13·31	— 0·239
7b	Trimethylammoniumchlorid	6·194	120	6·16	5·29	10·36	—13·31	— 0·164
8a	Tetramethylammoniumchlorid	6·576	120	6·91	5·33	10·43	—16·14	— 0·317
8b	Tetramethylammoniumchlorid	6·194	120	5·33	6·91	11·07	—16·14	— 0·281
9a	Äthylammoniumchlorid	8·521	90	3·45	4·14	4·99	— 8·59	— 0·200
9b	Äthylammoniumchlorid	8·158	80	2·07	3·45	3·79	— 8·59	— 0·266
10a	*n*-Propylammoniumchlorid	8·521	90	4·41	6·16	6·94	—10·50	—0·197
10b	*n*-Propylammoniumchlorid	8·158	80	6·16	6·17	8·46	—10·50	— 0·113

Die experimentelle Bestimmung der Überführungszahlen der in Rede stehenden Salze in ihren 1 norm. Lösungen ist in Aussicht genommen.

Vorläufig konnten die in der angegebenen Weise erhaltenen Überführungszahlen für die Berechnung der Volumkorrektionen verwandt werden, da bei der zunächst noch geringen Zahl der Einzelbestimmungen der Wasserüberführung in den Lösungen der organischen Salze die Ungenauigkeiten der Überführungszahlen der betreffenden Salze im Vergleich zu den sonstigen Versuchsfehlern nicht so sehr ins Gewicht fallen.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

In Tabelle 7 sind die Versuchsdaten, die die unter $\mathfrak{W}$ verzeichneten Beträge der Wasserüberführung für die 1 norm. Lösungen der untersuchten organischen Verbindungen liefern, in der früher erläuterten Weise eingetragen.

Zusammenfassung.

Die elektrolytische Wasserüberführung in 1 norm. Lösungen der Chloride organischer Basen wurde bestimmt.

Auf Grund einer seitens G. v. Hevesy aufgefundenen gesetzmässigen Abhängigkeit zwischen Ladung und Teilchenradius und ebenso auf Grund der Untersuchungen von Rich. Lorenz war zu erwarten, dass die Salze mit organischen Kationen geringere Wasserüberführungen aufweisen würden als entsprechende Salze mit gleichwertigen elementaren anorganischen Kationen.

Die Messungen bestätigten diese Vermutung. Die Wasserüberführung wies in den Lösungen der untersuchten Stoffe mit organischem Kation durchweg negative Werte auf, während sie in gleichkonzentrierten Lösungen einwertiger Metalle immer positiv gefunden wurde.

Hamburg, Universität, Chemisches Staatsinstitut.

Nachtrag zu unserer Mitteilung[1] „Gasdichtebestimmungen mit der Schwebewage. II. Äthylen als Vergleichsgas."

Von

Alfred Stock und Gerhard Ritter.

(Eingegangen am 17. 2. 27.)

Die aus unseren Versuchsdaten berechneten Werte für das Litergewicht des C_2H_4 bedürfen einer Änderung. Zunächst ist ein Versehen zu berichtigen, das dadurch verursacht war, dass die Abweichungen der Gase vom Boyle-Mariotteschen Gesetz im einschlägigen Schrifttum in wechselnder Form ausgedrückt und angeführt werden. Ferner erscheint es im Hinblick auf die soeben erschienene Arbeit von Baxter und Starkweather[2]) geboten, der Berechnung die von diesen Forschern jetzt empfohlenen Litergewichtskonstanten des Sauerstoffs zugrunde zu legen: $L_{76} = 1{\cdot}42897$ und $1 + \lambda = 1{\cdot}00092$.

Es ergibt sich nun das Litergewicht des C_2H_4 für 0°, 760 mm zu

$$L = 1{\cdot}26026$$ [3]).

Die Abweichung gegenüber der von Batuecas gefundenen Zahl (1·26041) ändert sich im Vergleich zum früheren Resultat grössenmässig kaum, sie wechselt jedoch das Vorzeichen. Auch die übrigen aus L abzuleitenden Zahlen ändern sich, im Sinne stärkerer Abweichung von den auf die Wägung gegründeten Werten des Schrifttums. Ihre Anführung und die Erörterung der Unterschiede sei verschoben, bis das Ergebnis der von uns geplanten neuen Bestimmung des wichtigen Verhältnisses der Dichten von Sauerstoff und Äthylen vorliegt. Hierbei soll ein neues, sich der Fertigstellung näherndes Kathetometer mit Quarzmassstab benutzt und die Dichtevergleichung bei einer grösseren Zahl verschiedener Drucke vorgenommen werden, um höchste Genauigkeit zu erzielen.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 204 (1926).

2) Proc. National Acad. of Sciences **12**, 699 (1926).

3) Statt zu 1·26057, wie a. a. O. angegeben.

Das Verhalten von Lösungen im elektrischen Hochspannungsfeld.

Von

Z. Stary.

(Aus dem medizinisch-chemischen Institut der deutschen Universität in Prag.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 2. 27.)

Einer Anregung R. Kellers[1]) folgend, habe ich seit November 1926 die polare Anreicherung verschiedener Zuckerarten im Hochspannungsversuch unter Variation verschiedener physikalischer und chemischer Faktoren quantitativ untersucht und dabei eines seiner Ergebnisse leicht reproduzieren können, nämlich eine rasche Ansammlung von Zucker an der Anode, die unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen das dreissigfache der an der Kathode gefundenen Zuckermenge betragen kann.

Bei solchen Versuchen, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, hat sich aber auch gezeigt, dass im Fürthschen Hochspannungsapparat, der gleichfalls auf eine Anregung R. Kellers konstriert wurde, eine sehr erhebliche elektroendosmotische Wasserkonvektion eintritt. Hierbei werden auch die im Wasser gelösten Stoffe mitverschleppt, ein Umstand, der natürlich leicht zu einer Missdeutung der erhaltenen Versuchsresultate führen kann. Es schien uns daher eine systematische Untersuchung aller hier in Betracht kommenden Faktoren erwünscht, zumal mit Rücksicht auf die mögliche physiologische Bedeutung solcher Erscheinungen.

Aus diesem Grunde habe ich getrachtet, vorerst die Grösse der elektroendosmotischen Wasserwanderung im Fürthschen Versuch unter Variation verschiedener Versuchsbedingungen quantitativ zu erfassen und festzustellen, ob — beziehungsweise inwieweit — die hier erhaltenen Resultate durch die elektroosmotische Wasserkonvektion beeinflusst werden. Für ihre freundliche Beratung bei der Durchführung der Versuche bin ich den Herren R. Fürth, O. Blüh und J. Gicklhorn zu ganz besonderem Danke verpflichtet.

[1]) Biochemische Hochspannungsversuche, Springer, Berlin 1926, daselbst Literatur.

Was die Methodik der Versuche anbelangt, sei auf die Arbeiten R. Fürths[1]) verwiesen; der mit Hilfe eines Wechselstromtransformators erhaltene hochgespannte Wechselstrom wurde mittels eines Glühkathodengleichrichters in der von Fürth angegebenen Anordnung in einen Gleichstrom verwandelt. Die Stromstärke wurde mit Hilfe eines Gleichstromamperemeters mit einer Empfindlichkeit von 0·1 Milliamp., die Spannung mittels eines Goldblattelektroskops gemessen. Als Material für die „Halbleiter" verwendeten wir in der Regel weisses „englisches" Löschpapier.

Um eventuelle Schwankungen der Wasserstoffionenkonzentration in den Halbleitern verfolgen zu können, wurde für eine Reihe von Versuchen das Löschpapier mit den alkoholischen Lösungen von Indikatoren getränkt und getrocknet. Von den verschiedenen, auf ihre Verwendbarkeit geprüften Indikatoren hat sich uns das Thymolblau (verwendet in 1 %iger alkoholischer Lösung) für diesen speziellen Zweck am besten bewährt. Um unter möglichst gleichmässigen Bedingungen zu arbeiten, wurden die Elektroden vor Beginn des Versuchs kurz in Wasser getaucht und dann allemal mindestens eine Minute bis zur Höhe der in dem betreffenden Versuch angegebenen S-Zone in Wasser stehen gelassen.

Die Messung der im Fürthschen Versuch eintretenden Elektroosmose wurde durch Wägung der Halbleiterelektroden durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden die Papierstreifchen an kleinen Metallklemmen von etwa 150 mg Gewicht befestigt und zunächst lufttrocken gewogen. Hierauf wurden sie mit Wasser getränkt, durch einige Minuten mehrere Millimeter tief in Wasser eingetaucht und neuerlich gewogen. Wenn man das Eintauchen der Halbleiter durch langsames Heben des mit der Flüssigkeit gefüllten Gefässes bewerkstelligt, ist es sehr leicht, etwaige kleine Differenzen in der Höhe beider Elektroden festzustellen und zu korrigieren. Die Länge der S-Zone wurde mittels einer am Rande angebrachten Kerbe oder mittels eines Bleistiftstriches markiert. Sorgfältig wurde darauf geachtet, dass diese Zone vor und während des Versuchs genau eingehalten wurde. Kleine Differenzen in der Länge der S-Zone lassen sich beim Wägen und nochmaligen Eintauchen der Halbleiter indes nur schwer vermeiden und machen sich sofort in einer gleichsinnigen Gewichtsänderung beider Elektroden bemerkbar, die bei der Bestimmung des elektroendosmotischen Wassertransports natürlich in Rechnung gezogen werden muss.

---

[1]) Kolloidzeitschr. **37**, 200 (1925).

Als sehr störend kam bei allen diesen Versuchen die Verdunstung des Wassers an den Halbleitern in Betracht, die sich nur durch sehr rasches Arbeiten und Abkürzung der Versuchszeit in wirksamer Weise einschränken lässt. Eine sehr weitgehende Verkürzung der Versuchszeit erreichten wir durch Verwendung der Bangschen Torsionswage (von Hartmann und Braun, Frankfurt), so dass in den späteren Versuchen die Wägung beider Elektroden 40 bis 60 Sekunden nach Ausschalten des Stroms bereits beendet war.

Bei Verwendung schlecht leitender Lösungen und kurzer Versuchszeiten ist der Verdunstungsfehler hierdurch praktisch vollständig ausgeschaltet. Er wächst aber bedeutend an, wenn man statt Wasser Lösungen von Elektrolyten in grösserer Konzentration verwendet. Im Verlaufe des Versuchs wandern Elektrolyten in die Halbleiter ein; infolge der grösseren Leitfähigkeit der Elektroden kann dann ein weit stärkerer Strom die Elektroden passieren, wodurch unter Umständen eine sehr merkliche Erwärmung erfolgen kann und das Wasser an den beiden Elektroden rasch verdampft. Versuche, zur Herabsetzung des Verdunstungsfehlers in diesen Fällen die offenen Elektroden durch Anordnungen zu ersetzen, in denen die porösen Halbleiter durch Glashülsen bedeckt waren, ergaben keinen positiven Erfolg.

Die Elektroendosmose des Wassers und verschiedener Elektrolytlösungen ist bereits von einer Reihe von Forschern in ausführlicher Weise untersucht worden, allerdings unter wesentlich anderen Versuchsbedingungen als sie im Keller-Fürthschen Versuch vorliegen. Hier haben wir es nicht mit einem Diaphragma zwischen zwei Flüssigkeitsmengen von verschiedener elektrischer Aufladung zu tun, sondern mit zwei teilweise mit Luft, teilweise mit Wasser gefüllten Diaphragmen, die zwischen den beiden Metallelektroden und der Hauptmenge der Flüssigkeit eingeschaltet sind. Der Füllungsgrad dieser Kapillarsysteme ist im wesentlichen durch das beim Benetzen des unteren Anteils mit Wasser eintretende Gleichgewicht zwischen hydrostatischem Druck und Kapillardruck bestimmt. Beim Anlegen eines Potentialgefälles tritt hierzu noch eine Zerrung in der elektrischen Doppelschicht an der Grenze der festen und der flüssigen Phase und die Flüssigkeit wird in der Richtung nach einer der beiden Elektroden verschoben. Tritt diese Wasserverschiebung z. B. in der Richtung zur Kathode ein, so werden sich an der Kathode immer breitere und höher gelegene Kapillarräume mit Wasser füllen, wodurch der Wert für den Kapillardruck sinkt und der hydrostatische Druck ansteigt. An der Anode hingegen wird sich die Füllung mit Wasser auf immer

engere und tiefer gelegene Kapillarräume beschränken — mit anderen Worten die dem Diaphragma adhärente Flüssigkeitsschicht wird immer dünner —, wodurch der Wert für den Kapillardruck ansteigt und der hydrostatische Druck sinkt.

Bei dem beschränkten kapillaren Fassungsvermögen der beiden Kapillarsysteme muss sich also nach kurzer Zeit ein neues Gleichgewicht einstellen und die Wasserwanderung zum Stillstand kommen.

Im gleichen Sinne wirkt natürlich auch die Ansammlung von Elektrolyseprodukten in der Umgebung der Metallklemmen und überhaupt die Ansammlung von Elektrolyten in den Halbleitern in steigendem Masse der Elektroosmose entgegen. Bei den von uns verwendeten Elektrodengrössen sinkt die Elektroosmose daher von erheblichen Anfangswerten innerhalb weniger Minuten beinahe auf Null ab. Um den Einfluss wechselnder Spannung auf Grösse und Verlauf der Elektroosmose im Fürthschen Versuch zu studieren, wurde in einer Reihe speziell auf die Feststellung der Elektroosmose gerichteter Ver-

Tabelle 1. Versuche mit Löschpapierelektroden (Grösse 8 × 50 mm), getränkt mit destilliertem Wasser. *S*-Zone 5 mm in destilliertem Wasser[1]). (Abkürzungen: A. = Gewicht der Anode in Milligramm, K. = Gewicht der Kathode, E. p. M. = pro Minute elektroosmotisch transportierte Flüssigkeitsmenge.)

Versuchsdauer in Min.	Spannung: 500 Volt			Spannung: 620 Volt			Spannung: 830 Volt		
	A.	K.	E. p. M.	A.	K.	E. p. M.	A.	K.	E. p. M.
0·0	391	376		404	361		377	360	
0·5	390	381		400	365		373·5	364	
	— 1	5	12	— 4	4	16	— 3·5	4	15
1·0	393	385		400	369		371·5	366·5	
	3	4	2	0	4	8	— 2·0	2·5	9
2·0	392	386		401	371		368·5	367·5	
	— 1	1	2	1	2	2	— 3	1·0	4
4·0	393	390		404	375		367·5	367·5	
	1	4	1·5	3	4	0·5	— 1·0	0	0·5
8·0	394	393		403	376		367	366·5	
	1	3	0·5	— 1	1	—	— 0·5	— 1	neg.

[1]) Unter *S*-Zone verstehen wir hier und im folgenden denjenigen Teil des Halbleiters, der im Verlaufe des Versuchs in die untersuchte Flüssigkeit eintaucht.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Versuchsdauer in Min.	Spannung: 920 Volt			Spannung: 1100 Volt			Spannung: 1250 Volt		
	A.	K.	E. p. M.	A.	K.	E. p. M.	A.	K.	E. p. M.
0.0	378	359		371	397		398	403	
0.5	373	361.5		365	399.5		388	406	
	— 5	2.5	15	— 6	2.5	17	— 10	3	26
1.0	372.5	365.5		362	401		387	410	
	— 0.5	4.0	9	— 3	1.5	9	— 1	4	10
2.0	370.0	369		360	405.5		386	419	
	— 2.5	3.5	6	— 2	4.0	6	— 1	9	10
4.0	370.5	370.5		357	406.5		385	424	
	0.5	1.5	0.5	— 3	1.0	2.0	— 1	5	3
8.0	371	372.0		355.5	407		385	423	
	0.5	1.5	0.25	— 1.5	0.5	0.5	— 0	— 1	— 0.25

suche die Elektrodenspannung zwischen 500 und 1250 Volt variiert[1]) (vgl. Tabelle 1).

Für Richtung und Ausmass der Wasserkataphorese ist, wie bekannt, neben dem Material, aus welchem das Diaphragma besteht, der Gehalt der Flüssigkeit an bestimmten Ionen, namentlich an Wasserstoff- und Hydroxylionen von ausschlaggebender Bedeutung. Zusatz verdünnter Laugen fördert nach den Versuchen Perrins[2]) und Anderer die Wanderung des Lösungsmittels zur Kathode, Zusatz von Säure die anodische Wanderungsrichtung. Dass auch ein relativ geringer Salzgehalt der Lösung die Elektroosmose bedeutend einzuschränken vermag, ist schon aus den Untersuchungen Perrins bekannt und lässt sich auch an der Fürthschen Versuchsanordnung reproduzieren.

Perrin[3]) erhielt beispielsweise bei Karborundumdiaphragmen:

in 0.002 mol. KOH eine Wasserüberführung von 105 cm³/Minute,
in 0.002 mol. KOH, 0.1 mol. $NaBr$ eine Wasserüberführung von . . . . 24 „

Ähnlich wirken Elektrolyte auch im Fürthschen Versuch:

[1]) Natürlich steigt die absolute Grösse der Elektroosmose mit der Grösse der verwendeten Papierelektroden; ihr Verlauf ist von der Elektrodenform in der Weise abhängig, dass bei langen schmalen Elektroden das Abklingen der Elektroosmose relativ langsam, bei kurzen breiten Elektroden plötzlich erfolgt, was aus der oben gegebenen Darstellung des ganzen Vorgangs ohne weiteres hervorgeht.

[2]) Vgl. Graetz, Handb. der Elektrizität und des Magnetismus, II. Bd., S. 405, 1912.

[3]) Zitiert nach Freundlich, Kapillarchemie.

Tabelle 2. Versuchsanordnung wie in Tabelle 1, an Stelle von destilliertem Wasser $^1/_{20}$ norm. *NaOH*.

Versuchsdauer in Minuten	Spannung: 620 Volt			Spannung: 920 Volt		
	A.	K.	E. p. M.	A.	K.	E. p. M.
0·0	306·5	313·5		321	299	
0·5	308	318·5		318	301·5	
	1·5	5	7	— 3	2·5	11
1·0	308	321		316	302	
	0	2·5	5	— 2	0·5	5
2·0	306	325		316·5	303	
	— 2	4	6	0·5	1	0·5
4·0	304	327		315·5	302·5	
	— 2	2	2	— 1	— 0·5	0·25
8·0	307	330				
	3	3	0			

Derselbe Versuch in Ringerlösung:

Tabelle 3.

Versuchsdauer in Minuten	Spannung: 920 Volt		
	A.	K.	E. p. M.
0·0	308·5	297	
0·5	306	299	
	— 1·5	2	7
1·0	303	299	
	— 3	0	6
2·0	300	294	
	— 3	— 5	(— 2)
3·0	283	279	
	— 17	— 15	(2)

Wird der Versuch länger fortgesetzt, tritt an beiden Elektroden eine Gewichtsabnahme ein, welche weit grösser ist, als es die Gewichtsverschiebungen infolge elektroosmotischer Vorgänge sind und dieselben daher völlig verwischt. (Vgl. das oben über den Verdunstungsfehler Gesagte.)

Mit Rücksicht auf die biologische Bedeutung und Deutung der Hochspannungsversuche wurde auch die Grösse der Wasserkonvektion

im Serum bestimmt. Die hier gefundenen Zahlen sind niedriger als die in Ringerlösung gefundenen.

Versuche in Serum:

Tabelle 4. Löschpapierelektroden (15 × 50 mm). *S*-Zone 5 mm. Abkürzungen wie oben (Ü. = Gesamtmenge des transportierten Wassers).

Versuchsdauer in Minuten	Spannung in Volt	Versuch Nr.	A.	K.	Ü.	Versuch Nr.	A.	K.	Ü.
0·0	920	1	660	653		2	640	637	
0·5			650	652·5			631	633	
			— 10	— 0·5	9·5		— 9	— 4	5
0·0	620	3	644	646		4	640·5	654·5	
0·5			639·5	646			639·5	658	
			— 4·5	0	4·5		— 1	3·5	4·5
0·0	920	5	642·5	644		6	653	641·5	
1·0			626	630			630	620·5	
			— 16·5	— 14	2·5		— 23	— 21	2
0·0	620	7	642	636·5		8	647·5	637·5	
1·0			640	636			640	633	
			— 2	— 0·5	1·5		— 7·5	— 4·5	3

Dass die Zahlen für die positive Überführung bei den Serumversuchen mit zunehmender Versuchszeit scheinbar abnehmen, ist offenbar in der schon von Fürth[1]) beobachteten Tatsache begründet, dass der Widerstand des Halbleiters an der Anode rascher absinkt, als der Widerstand des Halbleiters an der Kathode. Daher tritt an der Kathode eine stärkere Erwärmung und Wasserverdampfung ein. Bei allen diesen Versuchen ist noch zu berücksichtigen, dass gemäss der Vorschrift der Autoren die Elektroden nicht mit den Elektrolytlösungen, sondern mit destilliertem Wasser beschickt waren und zu Beginn des Versuchs immer nur der untere Teil der Elektrode — die „*S*-Zone" — mit der salzhaltigen Lösung in Berührung kommt.

Versuche, bei denen die ganzen Halbleiter bis zu den Metallklemmen mit Salzlösungen getränkt waren, wurden von uns zur Orientierung ebenfalls durchgeführt, sind für die Zwecke einer quantitativen Verfolgung der Elektroosmose aber nicht zu verwerten, da der Verdunstungsfehler zu grosse Werte annimmt.

Aus den angeführten Gründen ist auch der Elektrolytgehalt des

[2]) Physik. Zeitschr. **27**, 697 (1926).

verwendeten Elektrodenpapiers von grosser Bedeutung. Zu Beginn unserer Untersuchungen arbeiteten wir mit einem speziell für Zuckerbestimmungen nach dem Bangschen Verfahren gereinigten Löschpapier, dessen Leitfähigkeit durch tagelange Extraktion mit warmer, oft gewechselter Essigsäure und gründliches Nachwaschen mit warmem destilliertem Wasser auf einen Bruchteil des Ausgangswertes gesunken war. Bei Verwendung dieses Papiers erhalten wir höhere Werte für die Elektroosmose. Die folgenden Untersuchungen sind, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben, durchweg mit käuflichem Löschpapier ohne weitere Vorbehandlung durchgeführt.

Einen wesentlichen Einfluss auf Richtung und Ausmass der elektroosmotischen Wasserwanderung übt im Fürthschen Versuch das Material der Halbleiter aus. Während Perrin bei seinen meist aus anorganischen Niederschlägen bestehenden Diaphragmen je nach der Reaktion der Flüssigkeit kathodische oder anodische Elektroosmose beobachtete, haben wir in der ursprünglichen Fürthschen Anordnung bei Verwendung von Zelluloseelektroden eine anodische Wasserkataphorese niemals einwandfrei zur Darstellung bringen können. Es steht dies in Übereinstimmung mit den Resultaten von Wakelin, Barrat und Harris[1]), die eine anodische Wasserkataphorese durch Zusatz verdünnter Säuren sehr gut bei Gelatinediaphragmen, niemals aber bei Diaphragmen aus Agar-Agar oder Zellulose beobachten konnten.

Ein derartiger Versuch, durchgeführt mit steigender *HCl*-Konzentration sei hier im folgenden mitgeteilt.

Tabelle 5. Mit Wasser getränkte Löschpapierelektroden (Grösse 8 × 50 mm). Abkürzungen wie oben.

Versuchsdauer in Min.	$^1/_{256}$ norm. *HCl* Spannung: 920 Volt			$^1/_{256}$ norm. *HCl* Spannung: 500 Volt			$^1/_{128}$ norm. *HCl* Spannung: 620 Volt		
	A.	K.	E. p. M.	A.	K.	E. p. M.	A.	K.	E. p. M.
0·0	301·5	292		323	304·5		308	297·5	
0·5	294	290		323	304·0		307	299	
	− 7·5	− 2	11	0	− 0·5	− 1	− 1	1·5	5
1·0	295	293		322	304·0		308	302	
	1	3	4	− 1	0	2	1	3	4
2·0	292	295		322	304·5	·	306	302	
	− 3	2	5	0	0·5	0·5	− 2	0	2

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 221 (1912).

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Versuchsdauer in Min.	$^1/_{32}$ norm. HCl Spannung: 920 Volt			$^1/_8$ norm. HCl Spannung: 920 Volt			$^1/_2$ norm. HCl Spannung: 920 bis 500 Volt		
	A.	K.	E. p. M.	A.	K.	E. p. M.	A.	K.	E. p. M.
0·0	324·5	324		319	309		328·5	310	
0·5	320	323·5		309	302		316	296	
	− 4·5	− 0·5	8	− 10	− 7	6	− 12·5	− 14	− 3
1·0	316	321		306	301		308	282·5	
	− 4	− 2·5	3	− 3	− 1	4	− 8	− 13·5	− 11

Zellulose verhält sich also stark elektronegativ — auch verdünnten Mineralsäuren gegenüber, doch ist hier auch zu beachten, dass ein grosser Teil der Elektrode (ausserhalb der S-Zone) ja gar nicht mit Säure, sondern mit destilliertem Wasser in Kontakt ist. Die Versuche wurden daher in der Weise wiederholt, dass die Halbleiter statt mit destilliertem Wasser mit der verwendeten Säurelösung getränkt wurden. Bei diesen Versuchen blieb eine grössere kathodische Wasserkataphorese zwar in der Regel aus, doch war eine anodische Wanderung des Wassers, wenn auch aus den Resultaten zu vermuten, doch nicht exakt nachweisbar, weil der Verdunstungsfehler zu stark anwächst. Auf die Wiedergabe der Resultate sei hier daher verzichtet.

Um nun die stark elektronegativen Papierelektroden wenigstens teilweise umzuladen, wurden in einer Reihe weiterer Versuche stark elektropositive Niederschläge auf den Elektroden erzeugt[1]. Tatsächgelang es auf diese Weise — am besten bei Verwendung von $BaSO_4$ und dünnem Filterpapier — Elektroden herzustellen, welche mit verdünnten Mineralsäuren getränkt, auch im Hochspannungsversuch anodische Wasserkataphorese zeigten.

Als Elektroden dienten in diesem Versuch Filterpapierstreifen (8×50 mm), welche abwechselnd mit Barytlauge und verdünnter Schwefelsäure getränkt, hierauf mit Wasser gewaschen und getrocknet worden waren. Vor dem Versuch wurden je drei Streifchen aufeinander gelegt und in $^1/_{32}$ norm. Schwefelsäure getaucht. Vgl. hierzu Tabelle 6.

Bequemer ist es, von vornherein so stark elektronegatives Material wie Zellulose zu vermeiden. Von den zahlreichen von uns versuchten Stoffen ergab sich schliesslich käufliches weisses Seidenband als ein leicht erhältliches und leicht umladbares Elektrodenmaterial.

[1] Versucht wurde hier $AgCl$, $BaSO_4$, Naphthalin u. a.

Tabelle 6. Versuch mit $^1/_{32}$ norm. Schwefelsäure.

Versuchsdauer in Min.	Spannung in Volt	Versuch Nr.	A.	K.	E. p. M.	Spannung in Volt	Versuch Nr.	A.	K.	E. p. M.
0·0	850—520	1	612	617		620—500	2	638	625	
0·25			608	605				631	612	
			— 4	— 12	— 32			— 7	— 13	— 24
0·0	850—410	3	605	612		500	4	614	619	
0·5			595	591				608	598	
			— 10	— 21	— 22			— 6	— 21	— 30

Vergleichende Versuche mit Lösungen von saurer und alkalischer Reaktion ergaben folgende Resultate:

Versuche in Wasser:

Tabelle 7. Elektroden aus dünnem weissen Seidenzeug (Grösse 30 × 25 mm), in Wasser, *S*-Zone 4 mm.

Versuchsdauer in Minuten	Spannung: 920 Volt			Spannung: 620 Volt		
	A.	K.	E. p. M.	A.	K.	E. p. M.
0·0	192	190		187	189	
0·5	180	198		184	195	
	— 12	8	36	— 3	6	18
1·0	180	199		182	195	
	0	1	2	— 2	0	4
2·0	180	199		182	194	
	0	0	0	0	— 1	neg.

Versuche mit Säure:

Tabelle 8. Elektrodengrösse 50 × 10 mm, getränkt mit $^1/_{50}$ norm. *HCl*, tauchen in $^1/_{50}$ norm. *HCl* ein.

Versuchsdauer in Minuten	Spannung: 920 Volt			Spannung: 620 Volt		
	A.	K.	E. p. M.	A.	K.	E. p. M.
0·0	156	165		146	145	
0·5	152	148		146	132	
	— 4	— 17	— 26	0	— 13	— 26
1·0	150	142		146	132	
	— 2	— 6	— 8	0	0	0

Auf Grund dieser Beobachtungen wandten wir uns nun der Frage zu, welchen Einfluss die Elektroosmose auf die auffallenden Phänomene haben kann, welche beim Einbringen verschiedener gelöster Stoffe in das Hochspannungsgefälle eintreten, und welche von Gicklhorn, Fürth und Blüh[1]) ausführlich beschrieben worden sind. Das naheliegendste Kriterium zur Entscheidung dieser Frage liegt in der Beobachtung von Lösungen von verschiedener Reaktion. Spielt sich der im Hochspannungsgefälle eintretende Verschiebungsvorgang in der Doppelschicht zwischen Flüssigkeit und der Oberfläche des als Diaphragma wirkenden Halbleiters ab, so wird die Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration die anodische Wanderungsrichtung fördern, bzw. die kathodische hemmen. Spielt sich die Verschiebung aber zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff ab, so muss Eintreten saurer Reaktion bei amphoteren oder kolloiden Stoffen die kathodische Wanderungsrichtung fördern.

Diesbezügliche Versuche wurden zunächst an Methylenblaulösungen Säure- und Alkalizusätzen vorgenommen, die Steighöhe des Methylenblaus in Millimetern geschätzt.

Versuche in Säure: Verwendet wurde eine 0·5 %ige Methylenblaulösung in $^1/_{10}$ norm. Salzsäure. Die Elektroden wurden mit $^1/_{50}$ norm. Salzsäure getränkt. S-Zone 2 mm.

Versuche in Alkali: Verwendet wurde eine 0·5 %ige Methylenblaulösung in $^1/_{10}$ norm. KOH. Die Elektroden wurden mit $^1/_{50}$ norm. KOH getränkt. S-Zone 2 mm.

Tabelle 9. Abkürzungen: A. = Steighöhe an der Anode in Millimeter, K. = Steighöhe an der Kathode, ohne Abzug der S-Zone.

Versuchsdauer in Minuten	Säure		Säure		Alkali	
	Papierelektroden 10×50 mm		Seidenelektroden 10×50 mm		Papierelektroden 10×50 mm	
	A.	K.	A.	K.	A.	K.
0·0	2	2	2	2	2	2
0·25	6	5	4	3	2	2
0·5	6	6	4	3	2	3
1·0	8	10	4	6	3	3
1·5	12	18	4	8	7	3
2·0	16	24	6	11	9	5
2·5	19	28	—	—	10	6

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **123**, 344 (1926).

Diese Versuche zeigen deutlich, dass der durch die Elektroosmose bedingte Fehler bei 0·5 %igen Methylenblaulösungen minimal ist und überhaupt nur bei ganz kurzen Versuchszeiten eben nachgewiesen werden kann. Aus Gründen, die später — bei der Besprechung der Elektrolytenversuche — ausführlich erörtert werden, nimmt er mit der Konzentration der Lösung zu, bei den meist verwendeten verdünnten Lösungen und bei qualitativen Versuchen wird er als Fehlerquelle gar nicht in Betracht kommen.

Dass die Wasserkonvektion bei der gerichteten Adsorption des Methylenblaus im elektrischen Feld keine erhebliche Rolle spielen kann, erhellt auch aus Messungen über die Geschwindigkeit mit der das Methylenblau im Hochspannungsversuch in reinem Wasser an der Kathode aufsteigt. Während die elektroosmotische Wanderungsgeschwindigkeit des Wassers innerhalb kurzer Zeit rasch absinkt, bleibt die Geschwindigkeit, mit der das Methylenblau in der Elektrode aufsteigt, im Verlaufe des Versuchs im wesentlichen konstant und steigt erst gegen Ende des Versuchs, wenn der Widerstand der Halbleiter absinkt und die Stromstärke daher grösser wird. Ja nicht einmal eine nennenswerte Beschleunigung zu Beginn des Versuchs ist als Ausdruck der Wasserkonvektion festzustellen.

Die folgenden Versuche wurden an Löschpapierelektroden (8×50 mm) mit einer Methylenblaulösung von 0·25 % in destilliertem Wasser durchgeführt. Die Elektroden waren — ebenso wie in den oben mitgeteilten Methylenblauversuchen — mit einer Millimetereinteilung aus feinen Bleistiftstrichen versehen.

Tabelle 10. Spannung 920 Volt.

Versuchsdauer in Minuten	Elektroosmose in Milligramm[1]) H_2O	Steighöhe an der Kathode
0·0	—	4
0·5	7·5	5
1·0	12·0	5
1·5	(15·0)	6
2·0	18·0	7
2·5	(18·3)	9
3·0	(18·5)	10
3·5	(18·8)	12
4·0	19·0	13

Anschliessend wurden Versuche mit Lösungen von steigendem Gehalt an Methylenblau durchgeführt.

[1]) Die eingeklammerten Werte der Tabelle sind linear interpoliert.

Tabelle 11. Steighöhe des Methylenblaus in Millimetern an der Kathode (ohne Abzug der *S*-Zone).

Konzentrationen		Versuchsdauer in Minuten											
in Proz.	molare	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0	3·5	4·0	4·5	5·0	5·5	6·0
1	0·024	6	7	10	13	15	19	21	24	26	30	32	35
1/2	0·012	4·5	5·5	6·5	7	9	11	13	14	15	17	18	19
1/4	0·006	5	5	6	7	8	9	12	13	15	16	17	18
1/8	0·003	6	6	7	8	10	10·5	11	12	13	15	15	16
1/16	0·0015	5	6	6·5	7·5	8	9	10	11	12	12	12	13
1/32	0·0008	5	5	6·5	7	8	8	9	9·5	9·5	10	11	11
1/64	0·0004	5	5	5	5	5·5	6	6	6	7	7	8	8
1/128	0·0002	4	5	5	5	5	6	6	6	6	7	7	7
1/256	0·0001	4·5	5	5	5	5	5·2	5·2	5·5	5·5	5·5	5·5	5·5

Die Steighöhe bei gleichen Versuchszeiten wächst also mit der Konzentration der Lösung, ist dieser aber nicht proportional, sondern geringer.

Wesentlich deutlicher als in den Versuchen mit Methylenblau tritt die Wasserkonvektion bei Hochspannungsversuchen mit Glukoselösungen in Erscheinung. Bringt man stark verdünnte Zuckerlösungen ins Hochspannungsgefälle ein und bestimmt nach Herausheben der Elektroden ihren Zuckergehalt, so ergibt sich bei kurzen Versuchszeiten ein Zuckerüberschuss an der Kathode, bei längeren Versuchszeiten ein Zuckerüberschuss an der Anode.

Die folgende Versuchsserie wurde mit einer 0·3 %igen Lösung von von *d*-Glukose (0·0167 mol.) in destilliertem Wasser bei einer Spannung von 920 Volt durchgeführt. Die Zuckerbestimmungen wurden

Tabelle 12.

Versuch Nr.	Versuchsdauer in Minuten	Anode		Kathode		$\frac{A}{K}$
		1/110 norm. Th. in Kubikzentimeter	Glukose in Milligramm	1/110 norm. Th. in Kubikzentimeter	Glukose in Milligramm	
1	1	1·057	0·264	1·097	0·277	0·963
2	1	0·994	0·248	1·023	0·256	0·975
3	2	1·100	0·275	1·356	0·339	0·811
4	2	1·010	0·253	1·130	0·282	0·894
5	4	1·304	0·326	1·210	0·302	1·078
6	4	1·543	0·386	1·527	0·382	1·010
7	8	1·527	0·382	1·370	0·342	1·115
8	16	2·242	0·560	1·319	0·329	1·700
9	32	2·814	0·703	1·372	0·343	2·050
10	64	4·357	1·089	1·613	0·403	2·701

nach der Bangschen Mikromethode durch Reduktion einer im Überschuss zugesetzten alkalischen Kaliumjodat-Kupferlösung und Titration mit $^{1}/_{110}$ norm. Natriumthiosulfatlösung nach Zusatz von Jodkali und Stärke ausgeführt.

Vergleicht man nun bei Versuchen von 1 bis 2 Minuten Dauer den Zuckerüberschuss der Kathode mit der Menge des zur Kathode elektroosmotisch übergeführten Wassers, so ergibt sich, dass der gefundene Zuckerüberschuss geringer ist als dem Zuckergehalt des kataphoretisch transportierten Wassers entspräche. Versuche in 0·3%iger Glukoselösung in destilliertem Wasser, *S*-Zone 5 mm.

Tabelle 13.

Versuch Nr.	Versuchsdauer in Minuten	Spannung in Volt	Wasserverschiebung Elektrodengewicht in Milligramm			Zuckerverschiebung in Kubikzentimeter verbr. $^{1}/_{110}$ norm. Thiosulfatlösung in Milligramm Glukose			
			Anode	Kathode	Transport	Anode	Kathode	Zuckerüberschuss gef.	Zuckerüberschuss ber.
1	1	920	642	637				Milligramm	Milligramm
			635	656		1·000 cm³	1·084 cm³		
			− 7	19	26	0·250 mg	0·272 mg	0·022	0·078
2	1	620	674	681					
			664	693		0·980 cm³	1·028 cm³		
			− 10	12	22	0·245 mg	0·257 mg	0·012	0·066
3	2	920	631	624		1·420 cm³	1·676 cm³		
			617	647		0·355 mg	0·419 mg	0·064	0·111
			− 14	23	37				
4	2	620	655	643		1·204 cm³	1·356 cm³		
			639	657		0·301 mg	0·339 mg	0·038	0·090
			− 16	14	30				

Das heisst also: das Wasser nimmt bei seiner elektroendosmotischen Wanderung die darin gelösten Stoffe zur Kathode mit. Ausser dieser passiven Verschiebung zur Kathode erhält der gelöste Zucker durch das elektrische Potentialgefälle aber eine Beschleunigung in der der Wasserkataphorese entgegengesetzten Richtung. Da der Wassertransport im Fürthschen Versuch innerhalb weniger Minuten von beträchtlichen Anfangswerten auf beinahe Null absinkt, wird sich die anodische Zuckerwanderung zunächst nur in einer relativen Verdünnung des in die Kathode eindringenden Wassers äussern. Nach Sistieren der Wasserverschiebung muss schliesslich ein Zeitpunkt eintreten, in dem der

anfängliche kathodische Zuckerüberschuss völlig ausgeglichen ist und es zu einem Zuckerüberschuss an der Anode kommt.

Fürth und Blüh haben mit kurzen Versuchszeiten gearbeitet[1]). Zwangsläufig musste sich daher aus ihren Versuchen eine kathodische Zuckerwanderung ergeben. Ihre Beobachtungen stellen einen Spezialfall unserer oben mitgeteilten Versuchsserie dar und werden in diesem Sinne durch unsere Untersuchungen vollständig bestätigt.

Die oben über das Verhalten der Elektroosmose im Hochspannungsversuch mitgeteilten Resultate zeigen ferner eine weitgehende Parallelität mit den Beobachtungen, die Fürth, ferner Gicklhorn, Fürth und Blüh[1]) bei Elektrolyten im Hochspannungsgefälle gemacht haben. Die genannten Untersucher haben bei einer Reihe praktisch völlig dissoziierter Elektrolyten eine „gemeinsame Wanderung von Anion und Kation" zur Kathode und „selektive Adsorption des Elektrolyten als Ganzem" an einer der beiden Elektroden beobachtet. Wir haben nun dieses Phänomen, das aus den geläufigen Anschauungen über die Elektrolyten nicht ohne weiteres hervorzugehen schien, unter Verwendung verschiedener Neutralsalze wiederholt — tatsächlich stand in allen untersuchten Fällen das Anion an der Kathode höher als an der Anode.

Bei Verwendung von Papierelektroden lässt sich die Wanderungsrichtung der Elektrolyten durch Änderung der Reaktion ebensowenig umkehren wie die Wasserkataphorese. Diesbezügliche an einer 20%igen Ammonjodidlösung durchgeführte Versuche ergaben folgende Resultate:

Löschpapierelektroden, 8×50 mm, durch Eintauchen des unteren Endes mit Wasser getränkt. Die Lösung *A* ist durch Zusatz von Jodwasserstoffsäure auf $^1/_{10}$ norm. Säuregehalt gebracht, der Lösung *C* ist Ammoniak bis zur Rotfärbung von Kresolphthaleinpapier zugesetzt, *B* ist eine neutrale 20%ige Jodammoniumlösung ohne weitere Zusätze. Die Bestimmung der Steighöhe des Jodions erfolgte durch Eintauchen in eine saure Natriumjodat-Stärkelösung[2]).

---

[1]) Fürth, Physik. Zeitschr. **27**, 697 (1926); Gicklhorn, Fürth und Blüh, Zeitschr. f. physik. Chemie **123**, 344 (1926).

[2]) Geschlitzte Elektroden haben sich uns bei Verwendung von Löschpapier wenig bewährt, da die Begrenzung der Niederschläge hier meist unregelmässig wird. Bei einzelnen Salzen kann man jedoch die Steighöhe beider Ionen an denselben Elektroden bestimmen ohne geschlitzte Elektroden verwenden zu müssen; so kann man beispielsweise beim Ammonjodid dieselbe Elektrode zuerst in das Natriumjodat-Stärkereagens und hierauf in Nesslersches Reagens tauchen und so die Grenzzonen beider Ionen an derselben Elektrode nacheinander bestimmen.

Tabelle 14. Zahlen ohne Abzug der *S*-Zone.

Versuch Nr.	Lösung	Versuchsdauer in Minuten	Spannung in Volt	Anode	Kathode
1	*A*	0·5	920	9—10	12
2		1·0	920	12	16
3		0·5	620	3—4	8
4		1·0	620	4	8—9
5	*B*	0·5	920	4—6	10
6		1·0	920	7—8	11
7		0·5	620	3—4	9
8		1·0	620	4	12
9	*C*	0·5	920	6—8	10
10		1·0	920	7—9	10
11		0·5	620	2—4	5
12		1·0	620	4—5	8

Wird aber durch Verwendung umladbaren Elektrodenmaterials die Wasserwanderung in der oben beschriebenen Weise umgekehrt, so erhält gleichzeitig auch das Phänomen der gemeinsamen Wanderung beider Ionen ein umgekehrtes Vorzeichen, Anion und Kation erscheint im Überschuss an der Anode.

Versuche: Elektroden aus dünnem weissen Seidenzeug, Grösse 50×10 mm, durch einen Scherenschnitt bis zu zwei Dritteln ihrer Länge geschlitzt, werden für den Versuch A mit destilliertem Wasser, für den Versuch B mit $^1/_{60}$ norm. *HCl* getränkt. Zur Untersuchung kommt eine 5 mol. Ammoniumchloridlösung (etwa 26%) für den Versuch A in Wasser, für den Versuch B in $^1/_{10}$ norm. *HCl*. Nach Beendigung des Versuchs werden die Elektroden an der Grenze des oberen Drittels abgeschnitten, der eine Teil in salpetersaure Silbernitratlösung, der andere in Nesslersches Reagens getaucht und die obere Grenze der

Tabelle 15.

Versuchsdauer in Minuten	Spannung in Volt	A: Versuch Nr.	A: Steighöhen in Millimetern: Chlorid: Anode	A: Chlorid: Kathode	A: Ammonium: Anode	A: Ammonium: Kathode	B: Versuch Nr.	B: Ammonium: Anode	B: Ammonium: Kathode
0·5	920	1	6	8	6	8	7	15	6
1·0	920	2	8	12	7	12	8	15	8
1·5	920	3	9	15	7	15		—	—
0·5	620	4	5	8	5	8	9	12	6
1·0	620	5	5	10	5	10	10	16	7
1·5	620	6	7	10	5	10		—	—

Niederschläge sofort abgelesen. (Bei dem Säureversuch entfällt natürlich die Untersuchung mit Silbernitrat.)

Dasselbe Resultat erhielten wir beim Silbernitrat (in 3 mol. Lösung), ebenso schön gelingt der Versuch auch bei dem von Gicklhorn, Fürth und Blüh viel verwendeten Kupferchlorid (20%). Allerdings ist auf dem dünnen Seidengewebe die Eigenfarbe des Kupferions nicht so deutlich sichtbar wie auf Löschpapier, es lässt sich aber durch kurzes Eintauchen der Elektrode in ammoniakalische Ammonsulfidlösung leicht sichtbar machen.

Bei diesen Versuchen ist besonders auf die Konzentration der Säurelösung zu achten, mit der die beiden Elektroden getränkt werden. Sie durchläuft ein scharf umschriebenes Optimum; welches bei den von uns verwendeten Elektrodenformen zwischen $^1/_{50}$ norm. und $^1/_{100}$ norm. Mineralsäure liegt. Oberhalb dieser Konzentration wird die Leitfähigkeit der Elektroden zu stark, so dass die Ionenwanderung über die elektroosmotische Verschleppung überwiegt, andererseits wird bei sehr verdünnten Säuren die Elektroosmose sehr gering. Die Säurekonzentration der Elektrolytlösung kann hingegen in weiten Grenzen schwanken, ohne die elektroendosmotische Konvektion des Kations zur Anode zu stören.

Mit Rücksicht auf den möglichen Einfluss des Verhältnisses der Ionenbeweglichkeiten wurden weitere Versuche mit Ammonnitrat vorgenommen (Beweglichkeit des Nitrations = 61·8, Beweglichkeit des Ammonions = 64. Hingegen verhalten sich die Beweglichkeiten von Anion und Kation bei dem oben untersuchten Ammonchlorid wie 65·4 zu 64).

Tabelle 16.

Elektroden wie oben; zur Untersuchung kommt eine 5 mol. Ammonnitratlösung. Die Elektroden sind im Versuch A mit Wasser, im Versuch B mit $^1/_{60}$ norm. HNO_3 getränkt. Die Ammonnitratlösung ist bei A neutral, bei B durch Zusatz von Salpetersäure auf $^1/_{10}$ norm. Säuregehalt gebracht. Steighöhen in Millimetern, ohne Abzug der S-Zone.

Versuchsdauer in Minuten	Spannung in Volt	A				B	
		Nitrat		Ammonium		Ammonium	
		Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode
0·5	920	etwa 7	10	6	10	14	6
1·0	920	7	10	7	10	18	7
1·5	920	etwa 10	18	9	18	—	—
0·5	620	7	9	7	9	12	8
1·0	620	8	12	8	12	12	7
1·5	620	9	16	8	16	—	—

(Nachweis des Ammoniums mit Nesslerschem Reagens, Nachweis des Nitrations mit Schwefelsäure-Diphenylamin.)

Zur weiteren Verfolgung dieser Frage wurde ebenso, wie es oben beim Zucker beschrieben worden ist, ein quantitativer Vergleich der kataphoretisch zur Kathode transportierten Wassermenge mit dem Anionenüberschuss an der Kathode durchgeführt. Die Bestimmung der Elektroosmose geschah ebenso wie oben durch Wägung der Papierelektroden mit Hilfe der Bangschen Torsionswage. Die Versuche gingen in 10%iger Kochsalzlösung, mit Löschpapierelektroden (15×50 mm), bei einer Spannung von 920 Volt vor sich. *S*-Zone 2 mm. Resultate:

Tabelle 17.

Versuch Nr.	Versuchsdauer in Minuten	Stromstärke in Milliamp.	Wasserverschiebung: Elektrodengewicht in Milligramm			Chloridverschiebung in Milligramm Kochsalz		Cloridüberschuss der Kathode	
			Anode	Kathode	Transport	Anode	Kathode	gef.	ber.
1	0·5	1·4	642	644		3·30	3·65	0·35	0·75
			628·5	638					
			— 13·5	— 6	7·5				
2	0·5	2·0	646·5	660		3·25	3·40	0·15	0·65
			634	654					
			— 12·5	— 6	6·5				

Es zeigt sich hier also dasselbe Bild wie bei der Glukose. Die absolute Menge des Chlors ist an der Kathode grösser als an der Anode, sie ist aber kleiner als unter Berücksichtigung des Chlorgehalts der Lösung und der zur Kathode übergeführten Wassermenge zu erwarten gewesen wäre.

Hier liegt auch der Schlüssel zu der von Gicklhorn, Fürth und Blüh festgestellten Beobachtung, dass mit zunehmender Konzentration der Vorsprung des gelösten Stoffes an der Kathode vor der Anode zunimmt. Das Ausmass des elektrolytischen Ionentransports ist allein von der Stromstärke abhängig, welche wiederum bei kurzen Versuchszeiten im wesentlichen von dem Widerstand der elektrolytfreien Elektrodenanteile oberhalb der Flüssigkeit reguliert wird, also — bei kurzen Versuchen — von der Konzentration der Lösung praktisch unabhängig ist. Durch den elektroosmotischen Flüssigkeitstransport gelangt aber eine Substanzmenge an die Kathode, welche der transportierten Flüssigkeitsmenge und der Konzentration des gelösten Stoffes direkt proportional

ist. Der elektroosmotische Transport des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel ist also um so besser zur Darstellung zu bringen, je kürzer die Versuchszeit, je konzentrierter die Lösung und je geringer die Leitfähigkeit der Elektroden ist.

Analog, wie oben beim Traubenzucker beschrieben, haben wir daher auch bei den Elektrolytlösungen eine „Umkehr" des Anions beobachten können. Da im Verlauf eines Hochspannungsversuchs die Stromstärke allemal ansteigt, muss der elektrolytische Ionentransport mit zunehmender Versuchszeit steigen, während die Elektroosmose, wie oben gezeigt, bald zum Stillstand kommt. Aus dem im vorstehenden Absatz erörterten Gründen muss die „Umkehrzeit" mit der Konzentration der verwendeten Lösung wachsen. Diesbezügliche Versuche an Kochsalzlösungen verschiedener Konzentration haben diese Vermutung bestätigt.

Die folgenden Versuche sind mit Kochsalzlösungen von in geometrischer Progression steigender Verdünnung durchgeführt. Nach Beendigung jedes dieser Versuche wurden die Löschpapierstreifen mit gleichen Mengen Wasser extrahiert und der Chlorgehalt von Anode und Kathode nach passender Verdünnung der Lösung an den Chlorsilberniederschlägen nephelometrisch verglichen. In der folgenden Tabelle ist ein deutlicher Chlorüberschuss an der Kathode mit K, ein deutlicher Chlorüberschuss an der Anode mit A, unsichere Fälle mit einem Fragezeichen bezeichnet.

Tabelle 18. Löschpapierelektroden 8 × 50 mm, Spannung 920 Volt.

Konzentration		Versuchsdauer in Minuten				
in Prozent	molar	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5
32	5·472	K.	K.	K.	K.	K.
16	2·736	K.	K.	K.	K.	A.
8	1·368	K.	K.	K.	K.	?
4	0·684	K.	K.	?	?	A.
2	0·342	K.	K.	?	A.	A.
1	0·171	K.	K.	K.	A.	A.
0·5	0·086	K.	?	A.	A.	A.
0·25	0·043	?	?	A.	A.	A.

Mit Rücksicht auf einen möglichen Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten einerseits und der „Wanderungsrichtung des Elektrolyten" andererseits, haben wir eine Serie von Versuchen mit steigender Konzentration an Kaliumpermanganat durchgeführt. Es ergab sich hierbei, dass es beim Permanganat genau so mühelos gelingt, einen Überschuss von Anionen an der Kathode zu

erzeugen wie beim Kochsalz, vorausgesetzt, dass man mit Lösungen von ähnlicher molarer Konzentration arbeitet wie bei den Kochsalzversuchen. Auch bei Versuchen mit Kaliumpermanganat zeigt das Anion an der Kathode scharfe Begrenzung, an der Anode aber eine schwach gefärbte Grenzzone, die sich bis in die Nähe der Metallklemme erstreckt.

Infolge der intensiven Färbekraft der Permanganationen sind die Versuche mit dieser Substanz von besonderer Anschaulichkeit. Bringt man eine konzentrierte Permanganatlösung in das Hochspannungsgefälle ein, so kann man zwei gleichzeitig eintretende Vorgänge beobachten. Eine sehr schwach gefärbte Zone steigt rasch zur Anode auf, während gleichzeitig eine kompakte, scharf begrenzte Schicht der Permanganatlösung langsam an der Kathode aufsteigt. Geschwindigkeit und Intensität der anodischen Wanderung des Permanganations sinkt mit der Konzentration der Ausgangslösung nur wenig ab, weil, wie oben erörtert, die Stromstärke bei kurzen Versuchen von der Konzentration der Lösung praktisch unabhängig ist. Die Geschwindigkeit der kathodischen Wanderung des Permanganats wird aber mit sinkender Konzentration der Ausgangslösung rasch geringer und wird Null, sobald die Elektrolyse der Elektroosmose vom ersten Moment des Versuchs an das Gleichgewicht zu halten vermag. Unter Bedingungen, wie wir sie in den oben referierten Versuchsreihen verwendeten, erhält man bei einer Versuchsdauer von 1 bis 2 Minuten einen Permanganatüberschuss an der Kathode, wenn die Konzentrationen der Lösung 0·25 % übersteigen, im umgekehrten Falle einen Permanganatüberschuss an der Anode. (Vgl. die beistehende Abbildung.)

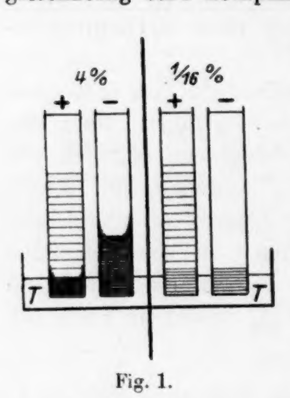


Fig. 1.

Da die Konzentrationen der von Gicklhorn, Fürth und Blüh verwendeten Kochsalzlösungen zwischen 5 und 20 % schwankten, die Konzentration der von ihnen verwendeten Kaliumpermanganatlösung aber weniger als 0·1 % betrug[1]), ist das divergente Verhalten dieser beiden Stoffe in ihren Versuchen durchaus verständlich. Die geringe Löslichkeit des Kaliumpermanganats in Wasser im Verein mit seiner

[1]) Persönliche Mitteilung Herrn J. Gicklhorns. Die Umrechnung ergibt, dass die verwendeten Kochsalzlösungen 0·86 bis 3·42 molar waren, während die verwendete Permanganatlösung eine molare Konzentration von 0·00633 nicht erreichte.

intensiven Färbekraft legt die Verwendung stark verdünnter Lösungen natürlich besonders nahe. Die Verhältnisse werden am deutlichsten durch die folgende Tabelle illustriert, in welcher die kathodischen Steighöhen verschieden konzentrierter Kaliumpermanganatlösungen bei steigenden Versuchszeiten zusammengestellt worden sind. Die anodischen Steighöhen konnten wegen ihrer verschwommenen Begrenzung nicht abgelesen werden. (Vgl. auch die beistehende Abbildung!)

Versuche: Kaliumpermanganatlösungen in Wasser, Elektroden aus aschefreiem Filterpapier (von Schleicher-Schüll) geschnitten, mit einer Einteilung aus Bleistiftstrichen. Grösse 50 × 10 mm, Spannung allemal 920 Volt. Steighöhen ohne Abzug der *S*-Zone = 4 mm.

Tabelle 19.

Konzentrationen		Versuchsdauer in Minuten					
in Prozent	molar	0·0	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5
4	0·253	4	9	13·5	15	16	16
2	0·126	4	8	12·5	14	15	15
1	0·063	4	7·5	11	13	14	14
$^1/_2$	0·032	4	6	9	11	12	12·5
$^1/_4$	0·016	4	6	8	10	10	8
$^1/_8$	0·008	4	5	6	6	6	5
$^1/_{16}$	0·004	4	4	4	4	4	4
$^1/_{32}$	0·002	4	4	4	4	4	4

Bei den Grenzkonzentrationen der fünften und sechsten Kolonne kann man also die Umkehr des Anions in der Kathode im Verlaufe des Versuchs direkt ablesen. In einem über 10 Minuten ausgedehnten Versuch ergab sich für diese Umkehr folgendes Bild:

Tabelle 20. 0·25% Kaliumpermanganatlösung, Spannung 1100 Volt, aschefreie Elektroden 10 × 50 mm gross.

Versuchszeit in Minuten	Steighöhe in Millimeter	Versuchszeit in Minuten	Steighöhe in Millimeter
—	4	6·0	10
1·0	8	7·0	7·5
2·0	12	8·0	5
3·0	14	9·0	5
4·0	13	10·0	5
5·0	12		

Die Begrenzung der Permanganatlösung an der Kathode blieb dabei ständig scharf, die Färbung der Anode erstreckte sich gleich-

mässig über den ganzen Halbleiter und nahm im Verlaufe des Versuchs an Intensität ständig zu.

Vergleicht man den Verlauf der Wasserwanderung im Fürthschen Versuch mit dem Fortschreiten des Permanganations an der Kathode in ähnlicher Weise, wie wir es oben beim Methylenblau getan haben, so ergibt sich, dass das Fortschreiten des Permanganations den Verlauf der Wasserwanderung in genauer Weise kopiert.

Tabelle 21.

Versuchs-dauer in Minuten	Steighöhe des Anions einer 4%igen $KMnO_4$-Lösung	Zunahme der Steighöhe (Z)	Elektroosmose in Milligramm Wasser (E)	$\frac{Z}{E}$
0·0	4	0·0	—	—
0·5	9	5·0	7·5	1·5
1·0	13·5	9·5	12	1·2
1·5	15	11·0	—	—
2·0	16	12·0	18	1·5
2·5	16	12·0	—	—

Aus den beschriebenen Versuchen geht mit Gewissheit hervor, dass die von Gicklhorn, Fürth und Blüh in Elektrolytlösungen richtig beobachtete kathodische Wanderung beider Ionen im wesentlichen durch die kathodische Wanderung des Lösungsmittels zustande kommt[1]). Die Frage, wie man bei künftigen Versuchen den Elektroosmosefehler vermeiden könnte, können wir auf Grund unserer Versuche dahin beantworten, dass bei sehr verdünnten Lösungen und nicht allzu kurzer Versuchszeit der Elektroosmosefehler gering wird. Im allgemeinen sind stärkere als 0·1 mol. Lösungen im Fürthschen Versuch nur mit Vorsicht zu verwenden.

Auch die von Gicklhorn, Fürth und Blüh gefundene kathodische Wanderung der Glukose ist ein Elektroosmoseeffekt. Dagegen gelingt es unter Ausschluss aller bekannten Fehlerquellen im Fürthschen Versuch eine selbständige anodische Zuckerwanderung festzustellen, ein Befund, der sich auf Grund des Verhaltens des Zuckers in den Wertheimerschen Froschhautversuchen[2]) und in anderen physiologischen Medien vermuten liess.

[1]) Mit den bedeutsamen Beobachtungen Fürths bezüglich der verschieden scharfen Begrenzung der von den Ionen erreichten Elektrodenzonen an Anode und Kathode haben wir uns nicht näher befasst. Unsere Untersuchungen richteten sich ausschliesslich auf die Feststellung, unter welchen Kriterien die Bestimmung der Wanderungsrichtung gelöster Stoffe im Fürthschen Versuch möglich ist.

[2]) Wertheimer, Pflügers Archiv **199**, ff.

Dies aber scheint uns der wesentliche Fortschritt der Fürthschen Apparatur zu sein, dass sie es gestattet, eine polare Anreicherung von Anelektrolyten durch eine elektromotorische Kraft auch in Abwesenheit grösserer Mengen hydratisierter Elektrolyten zur Darstellung zu bringen. Ob nun die polare Anreicherung der Glukose durch ein elektrisches Potentialgefälle auf Spuren einer elektrolytischen Dissoziation oder auf das Vorhandensein von Oberflächenladungen im Sinne der Kataphorese der Kolloide oder auf Hydratationserscheinungen der in Spuren immer vorhandenen Elektrolyten zurückzuführen ist, ist eine Frage, deren experimenteller Entscheidung wir nicht durch Vermutungen vorgreifen wollen; eingehende Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Zuckerarten im Hochspannungsgefälle werden demnächst an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Zur Theorie des Kristallwachstums.

Von

Herbert Brandes.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 2. 27.)

In der mitzuteilenden Arbeit soll nach einer kritischen Besprechung der bisherigen Versuche, um zu einer physikalischen Erklärung der verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristalle zu gelangen, eine neue Idee[1]) durchgeführt werden. Wenn, wie sich zeigen wird, das Resultat auch nicht völlig quantitativ auszuwerten ist, so ergeben sich doch erfreuliche Übereinstimmungen mit dem Experiment, und insbesondere werden neuere überraschende Beobachtungen verständlich. Der grosse Vorteil der neuen Theorie liegt insbesondere darin, dass die Entstehung von Polykristallen nicht wie bisher als unvermeidliche Störung ausser Rahmen der Erklärungsweisen bleibt, sondern auf derselben gesetzmässigen Grundlage zu verstehen ist.

Mit Curie und Wulff nahm man eine Zeitlang an, der Kristall strebe bei seinem Wachstum Formen geringster freier Energie zu. Da bei Kristallen gleicher Grösse die Unterschiede der freien Energie nur in der Oberfläche liegen können, so werden, sobald die Kristalle auch nur bis zur Grenze der Sichtbarkeit gewachsen sind, die sich hierauf gründenden Unterschiede der Löslichkeit der verschiedenen Formen sehr klein. Als Beispiel seien die Formen eines regulären Würfels (100) und eines ebenfalls würfelförmigen Gebildes verglichen, das aber nur von zwei gegenüberliegenden Flächen (100) begrenzt wird, während die dazwischen liegende Zone Flächen (110) bilden. Von jeder Form seien Kristalle von der Kantenlänge a, insgesamt je 1 Mol, vorhanden. Lässt man nun die Kristalle der einen Form auf Kosten der anderen wachsen, so errechnet sich die Oberflächenvergrösserung der wachsenden Kristalle zu

$$dO = \frac{4}{a} \cdot V \cdot dn,$$

wenn man die Menge dn Mol überführt und V das Molarvolumen be-

[1]) Volmer und Weber, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 298 (1926).

zeichnet. Von dieser Grösse treten zwei Drittel (nämlich je vier von sechs Flächen) mit vergrösserter Oberflächenspannung auf. Diese Energie muss bei der Überführung durch Kompressionen auf die Löslichkeitskonzentration der Form an grösserer Oberflächenenergie aufgebracht werden, woraus sich ergibt

$$RT \cdot dn \cdot \ln \frac{c_{II}}{c_I} = \frac{2}{3} \cdot \frac{4}{a} \cdot V(\sigma_{II} - \sigma_I) \cdot dn$$

$$\ln \frac{c_{II}}{c_I} = \frac{8V}{3a} \cdot \frac{(\sigma_{II} - \sigma_I)}{RT}.$$

Durch Einsetzen der Werte ergibt sich z. B. für Chlornatrium [$V = 27$ cm^3, $\sigma_{II} - \sigma_I = 256$ Erg/cm^2 [1])]

$$\frac{c_{II}}{c_I} = 1{\cdot}0000008,$$

also eine Differenz, die praktisch überhaupt nicht in Frage kommt.

Somit kann dieses Prinzip der geringsten freien Energie offenbar nicht zur Bestimmung der bevorzugten Kristallformen dienen. Da es aber den allgemeinsten Ausdruck der Gleichgewichtsbedingung darstellt, so erhellt aus seiner Nichtanwendbarkeit sofort, dass Gleichgewichtsbetrachtungen überhaupt nicht zur Lösung der in Rede stehenden Frage ausreichen. Nicht das Gleichgewicht zwischen Kristall und Umgebung, sondern die kinetischen Vorgänge beim Wachsen des Kristalls schaffen die Bedingungen, aus denen die Kristallform sich bestimmt.

Stellt man sich einen im Wachsen begriffenen Kristall vor, der zunächst alle denkbaren Flächen aufweisen möge, so ist leicht einzusehen, dass die Flächen, auf denen die Materialanlagerung am raschesten erfolgt, deren Ebenen sich also am raschesten vom Mittelpunkt des Kristalls fort in die Umgebung vorschieben, von den benachbarten, langsamer wachsenden Flächen in immer engere Grenzen eingeschlossen werden, um schliesslich vollends zu verschwinden. Zuletzt bleiben nur diejenigen Ebenen als Kristallflächen, auf denen die Wachstumsgeschwindigkeit am geringsten ist. Das Problem reduziert sich also darauf, die für die Wachstumsgeschwindigkeit massgebenden Faktoren kennen zu lernen.

Rein erfahrungsgemäss bekannt war in dieser Hinsicht die Bravaissche Regel: „Je dichter die Netzebene, die die Oberfläche des Kristalls bildet, mit Atomen besetzt ist, um so geringer ist ihre Wachstumsgeschwindigkeit.“ Die Regel steht in Übereinstimmung mit dem vor-

[1]) Born und Stern, Berl. Ber. 48, 907 (1919).

zugsweisen Auftreten von Flächen kleiner kristallographischer Indizes, lässt jedoch jede theoretische Begründung vermissen. Eine solche suchte zunächst Valeton[1]) zu geben, indem er die Wahrscheinlichkeit untersuchte, dass ein auf die (100) Ebene eines $NaCl$-Kristalls treffendes Na^+- oder Cl'-Ion festgehalten wird und sie mit der grösseren Wahrscheinlichkeit auf der (110) oder (111) Ebene verglich. Doch führten diese Betrachtungen zu keiner allgemeinen Theorie und wurden vollends ihrer Grundlage beraubt, als Volmer und Estermann[2]) an Quecksilberkristallen nachweisen konnten, dass der wachsende Kristall sich mit seiner Umgebung überhaupt nicht im unmittelbaren Materialaustausch befindet, vielmehr eine Adsorptionsschicht besteht, die eine vermittelnde Rolle spielt. Die von Valeton gebrauchte Annahme von Oberflächen, die nur aus unter sich gleich geladenen Ionen bestehen, erweist sich ausserdem als unzulässig, wie wir weiter unten sehen werden. Zunächst führte der Nachweis der Adsorptionsschicht, in der die Moleküle frei der Wärmebewegung folgen konnten, Volmer[3]) dazu, die verschiedene Wachstumsgeschwindigkeit auf den einzelnen Flächen mit verschiedenen Dichten der Adsorptionshaut in Verbindung zu bringen. Diese Theorie stösst aber auf Schwierigkeiten, wie man leicht sieht. Die Dichte der Adsorptionsschicht berechnet sich[4]) nämlich zu

$$\eta = \frac{c}{k + 2\beta c},$$

wo c die Dichte des adsorbierten Stoffes im Raum über der Adsorptionsschicht ist, $\frac{1}{k}$ den Adsorptionskoeffizienten der betreffenden Fläche und 2β den molaren Flächenbedarf bezeichnet. Hieraus geht hervor, dass nur bei sehr geringem c η mit einem auf den einzelnen Kristallflächen verschiedenen angenommenen k gemäss der Formel

$$\lim_{c \to 0} \eta = \frac{c}{k}$$

deutlich variiert; für höhere c wird es nach

$$\lim_{c \to \infty} \eta = \frac{1}{2\beta}$$

von k merklich unabhängig. Dieser Zustand adsorptiver Sättigung wird sicherlich in vielen Fällen, in denen es sich nicht um ein Kristall-

[1]) Physik. Zeitschr. **21**, 606 (1920).
[2]) Zeitschr. f. Physik **7**, 13 (1921); **9**, 193 (1922).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 270 ff. (1923).
[4]) Volmer, Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 253 (1925).

wachstum aus sehr verdünnten Dämpfen und Lösungen handelt, erreicht sein. In allen solchen Fällen ist die in Rede stehende Theorie nicht anwendbar. Deshalb kann sie nicht als prinzipielle Lösung des Problems gelten.

Um zu einer anderen Begründung für die verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten zu kommen, greifen wir auf eine schon von Gibbs geschaffene, von Volmer wieder aufgenommene Vorstellung zurück, dass die Kristalle diskontinuierlich, netzebenenweise, wachsen und betrachten die Sachlage in einem Augenblicke, in dem gerade eine Netzebene vollendet worden ist. Soll jetzt an irgendeiner Stelle der Kristallfläche ein Keim einer neuen Netzebene entstehen, so ist damit notwendig eine Oberflächenvergrösserung verbunden, nämlich um den Betrag des diesen Keim begrenzenden Randes. Die zur Bildung dieses Randes aufzuwendende Energie bewirkt einen vergrösserten Dampfdruck des Keims, der somit zunächst — bei hinreichender Kleinheit — die Tendenz hat, sich wieder aufzulösen. Erst wenn bei zunehmender Grösse sein Dampfdruck auf den der Umgebung gesunken ist, hat der Keim aus sich selbst bzw. dem übersättigten Zustande der Umgebung heraus die Fähigkeit, sich zur vollständigen Netzebene auszuwachsen.

Unter Bildungsarbeit eines Keims soll nun im folgenden diejenige Arbeit W verstanden sein, die bei gegebenem Übersättigungsverhältnis zusätzlich geleistet werden muss, um einen bei dieser Übersättigung wachstumsfähigen Keim zu erzeugen.

Wir setzen die Häufigkeit der Bildung eines solchen Keims proportional $e^{-\frac{W}{kT}}$ und erhalten für das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten zweier Flächen I und II:

$$\frac{v_{II}}{v_I} = e^{-\frac{W_{II} - W_I}{kT}}\text{[1]}.$$

Dabei ist also, um das hier zu behandelnde Prinzip von Nebenumständen frei darzustellen, angenommen, dass erstens die Stoffnachfuhr zu den Flächen so rasch erfolgt, dass keine Verarmung erfolgt[2]) und zweitens das Auswachsen der Keime zu vollständigen Netzebenen ein schneller Vorgang ist gegenüber der Keimbildung.

Da nun die spezifischen Randenergien — Randspannungen — für Keime auf kristallographisch verschiedenen Flächen sehr verschieden

[1]) Volmer und Weber, loc. cit.

[2]) Der Mechanismus der Nachlieferung, der neben den allbekannten Vorgängen auch im Umfliessen der Kristalle innerhalb der Adsorptionsschicht bestehen kann, interessiert hier nicht.

sind, und um so mehr die Bildungsarbeiten, so folgen hieraus ausserordentlich starke Unterschiede in den Wachstumsgeschwindigkeiten. Es soll nunmehr Aufgabe des folgenden sein, am Chlornatriumkristall nachzuweisen, dass die Keimbildungsarbeit auf den hier erfahrungsgemäss als Kristallbegrenzung auftretenden Würfelflächen grösser ist, als auf den Flächen des Oktaeders oder Rhombendodekaeders.

Dampfdruck und Bildungsarbeit eines zweidimensionalen Keims.

Hierzu ist zunächst notwendig, die Grösse solcher Keime, die sich bei gegebener Übersättigung im Gleichgewicht mit dem übersättigten Dampf befinden, also gerade wachstumsfähig sind, und ihre Bildungsarbeit zu berechnen. Zunächst handelt es sich darum, die Funktion aufzustellen, nach der der Abfall des Dampfdruckes mit steigender Keimgrösse vor sich geht. Für dreidimensionale Keime, nämlich für kugelförmige Tröpfchen, ist diese Funktion bekannt. Die massgebliche Rolle spielt in ihr die Oberflächenspannung. Entwickelt man die entsprechende Funktion für auf eine Ebene beschränkte Gebilde, so tritt an ihre Stelle die Energie pro Zentimeter Randlänge, die im folgenden als Randspannung bezeichnet werden soll.

Zur Berechnung denke man sich die Menge dn Mol eines beliebigen Stoffes auf zwei Wegen aus einer als unendlich gross angesehenen Masse in ein beliebig geformtes Scheibchen vom Umfange u und Flächeninhalt iu^2 überführt und die hierzu aufgewendeten Bildungsarbeiten gleichgesetzt.

1. Es werde das Material aus der grossen Menge verdampft (Dampfdruck: p_∞), auf den Dampfdruck p des Scheibchens komprimiert und in dieses isotherm kondensiert. Man leistet hier die Arbeit

$$A = \underset{\text{Verdampfung}}{-RT\cdot dn} + \underset{\text{Kompression}}{RT\cdot dn\cdot \ln\frac{p}{p_\infty}} + \underset{\text{Kondensation}}{RT\cdot dn}$$

$$A = RT\cdot dn\cdot \ln\frac{p}{p_\infty}.$$

2. Man entnehme die erforderliche Menge mit einer Pipette, bringe sie — unter Überwindung des durch die Randspannung erzeugten Druckes — in das Scheibchen und leiste dabei die Aufweitungsarbeit $A = \varrho\cdot du$; du errechnet sich aus

$$d(iu^2) = F\cdot dn,$$

wo F der molare Flächenbedarf ist, zu $du = \frac{F}{2\,iu}\cdot dn$, somit

$$A = \frac{\varrho\cdot F}{2\,iu}\cdot dn.$$

Setzt man nunmehr die beiden Ausdrücke für A gleich, so ergibt sich

$$RT \cdot \ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{\varrho \cdot F}{2\,i\,u}. \tag{1}$$

Ist im besonderen das Scheibchen kreisförmig, so wird $u = 2r\pi$ und $i = \frac{1}{4\pi}$, somit

$$RT \cdot \ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{\varrho \cdot F}{r}.$$

Zum Vergleich sei die Formel für das Überdampfdruckverhältnis eines kugelförmigen Tröpfchens wiedergegeben, sie lautet:

$$RT \cdot \ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{2\,\sigma\,V}{r}.$$

Aus dem durch (1) gegebenen Überdampfdruck lässt sich nun leicht die Arbeit berechnen, die zur Bildung eines Gleichgewichtskeims bei gegebener Übersättigung aufzuwenden ist. Die gesamte Randenergie des fertigen Keims ist offenbar $u\varrho$. Stellt man aus der Flüssigkeit en masse die erforderliche Menge Dampf her und komprimiert sie auf den Gleichgewichtsdruck p, so leistet man die Arbeit

$$-\frac{iu^2}{F}RT + \frac{iu^2}{F}RT \cdot \ln \frac{p}{p_\infty}$$

bei der Kondensation zum Scheibchen

$$W + \frac{iu^2}{F}RT.$$

Insgesamt muss die Energie ϱu aufgewendet werden, es ist also:

$$u\varrho = W + RT\frac{iu^2}{F} \cdot \ln \frac{p}{p_\infty}.$$

Substituiert man hierin $RT \cdot \ln \frac{p}{p_\infty}$ aus Gleichung (1), so erhält man $u\varrho = W + \frac{iu^2}{F} \cdot \frac{\varrho \cdot F}{2iu}$, oder

$$W = \frac{1}{2}\,u\varrho. \tag{2}$$

Es ist somit die Hälfte der erforderlichen Randenergie von der Schwankungsenergie aufzubringen. Für kugelförmige Tröpfchen errechnet sich[1])

$$W = \frac{4}{3}\,\pi r^2 \sigma,$$

also ein Drittel der freien Oberflächenenergie als Bildungsarbeit.

[1]) Volmer und Weber, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 277 (1926).

Die Form der Keime.

Es bleibt nunmehr, eine Bestimmung der Grösse i, d. h. der Form des Keims, vorzunehmen. Man könnte zunächst denken, dass genau wie die Kristallform nicht durch Gleichgewichtsbedingungen, sondern durch reaktionskinetische Ursachen bestimmt wird, so auch die Form der Keime nach demselben Prinzip zu ermitteln wären. In dessen konsequenter Weiterführung müsste man hier auf die Bildungsarbeit der eindimensionalen Keime der Ionenreihen am Rande des Netzkeims zurückgreifen. Der Sitz der diesen eindimensionalen Keimen eigentümlichen Energie sind seine beiden Enden. Hieraus geht aber sofort hervor, dass die Aufweitungsarbeit im Sinne der obigen Überlegungen, die zur Gleichung (1) führten, hier gleich Null wird, da die Enden nur weiter voneinander entfernt, aber nicht in sich vergrössert werden können. Man erhält daher $\ln \frac{p}{p_\infty} = 0$, d. h. der Dampfdruck eines solchen Keims ist von seiner Grösse unabhängig und gleich dem des zweidimensionalen Keims, dem er aufsitzt. Darauf gründet sich ein prinzipieller Unterschied zwischen dem Wachstum des Kristalls und dem Wachstum der einzelnen Netzebenen. Die Netzebene, die nur aus einem unter Arbeitsaufwand entstandenen Keim heraus wachsen kann, kann auch nur unter Aufwand einer besonderen „Lückenbildungsarbeit“ aufgerissen werden. Sie stellt daher, einmal gebildet, der Umgebung eine zunächst unangreifbare Oberfläche entgegen. An ihren Rändern dagegen fluktuiert ein Materialaustausch, der ungehemmt den kinetischen Antrieben folgt und es infolgedessen nur ganz vorübergehend zur Bildung einer scharfen Grenze kommen lässt.

Eine Bestätigung dieses Ergebnisses findet sich in den schönen und überaus wichtigen Beobachtungen von Paneth und Thimann[1]. Diese hatten ein Verfahren ausgebildet, die Oberfläche von Kristallpulvern in der Weise zu messen, dass sie das Pulver in die gesättigte Lösung des Salzes eines radioaktiven Isotopen des betreffenden Metalls brachten und auf Grund kinetischer Betrachtungen annahmen, dass in den äussersten Netzebenen sich dasselbe Verhältnis zwischen radioaktiven und -inaktiven Isotopen einstellen würde wie in der Lösung. Sie machten dabei folgende Beobachtung:

„Die zu den bisherigen Versuchen verwendeten Bleisulfidkristalle waren in der Weise gewonnen, dass Bleisulfid geschmolzen und dann zerkleinert wurde; als Material für die Schmelzung verwendeten wir

[1]) Ber. 57, 1218 (1924).

dabei ohne merkliche Unterschiede gefälltes Bleisulfid oder natürlichen Bleiglanz. Wenn aber natürlicher Bleiglanz ohne vorheriges Schmelzen bloss durch Pulvern in den gewünschten Feinheitsgrad überführt wurde, konnte überhaupt kein kinetischer Austausch an seiner Oberfläche wahrgenommen werden. Die Methode der radioaktiven Oberflächenbestimmung versagte also in diesem Falle vollständig. Erhitzen auf 750° und nachheriges Abschrecken, bei welcher Behandlung noch keine sichtbare Veränderung wahrnehmbar war, hatte bereits das Auftreten einer merklichen Austauschfähigkeit zur Folge (etwa $^1/_{10}$ der normalen), und durch Erhitzen auf 850°, eine Temperatur, bei welcher das Zusammensintern eben beginnt, wurde dem Bleiglanz bereits dieselbe Austauschfähigkeit verliehen, wie sie der aus der Schmelze gewonnene besass."

Der Grund hierfür ist ganz augenscheinlich, dass der natürliche Bleiglanz vermöge seines langsamen Entstehens so wohldefinierte Spaltflächen aufweist, dass auch nach dem Zerkleinern das Pulver nur unverletzte Netzebenen gegen die Lösung kehrt, die dem kinetischen Austausch nicht zugänglich sind. Ist dieses Gefüge durch Erhitzen und Abschrecken gestört oder benutzt man ein aus der Schmelze, also durch verhältnismässig rasches Erkalten gewonnenes Präparat, so liegen genug Ränder von unvollständig gebliebenen Netzebenen frei, um dem kinetischen Austausch der Ionen freies Feld zu geben.

Da nach obigem das Wachstum der zweidimensionalen Keime auf keine Keimbildungsschwierigkeiten stösst, kann eine Bestimmung der Form der Netzkeime von dieser Seite nicht erwartet werden. Wir sind somit zu der Annahme gezwungen, dass sich alle denkbaren Formen von Netzkeimen auch wirklich bilden werden, und zwar in wachstumsfähiger Grösse mit der Häufigkeit $e^{-\frac{W}{kT}}$. Dann können wir zur ersten Annäherung für die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls diejenige Form als massgeblich annehmen, deren Bildung am häufigsten stattfindet, deren Bildungsarbeit also ein Minimum darstellt. Das ist die Bedingung, aus der wir von Fall zu Fall die günstigste Form des Keims zu ermitteln haben.

Die Randspannungen der Netzkeime.

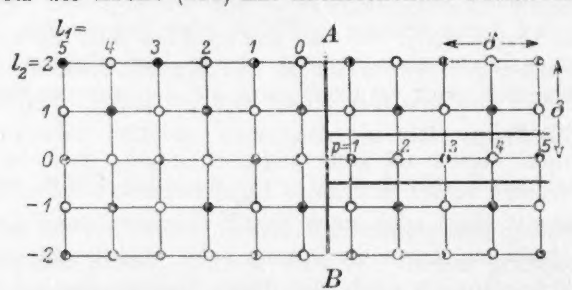
Um die entwickelten Formeln auf die Netzkeime, die beim Wachsen der Kristalle auftreten, anwenden zu können, muss man die hier auftretenden Randspannungen bestimmen. Zu ihrer Berechnung dient folgender Gedankengang. Teilt man eine beliebige Netzebene durch

einen geraden Schnitt und trennt die entstandenen Teile, so hat man gegen das gegenseitige Potential U Arbeit zu leisten. Sei die Länge der Teilungslinie l, so entstehen Ränder von der Länge $2l$, und die Randspannung erhält somit die Grösse

$$\varrho = -\frac{U}{2l}. \tag{3}$$

Die Würfelfläche (100).

Das Netz der Ebene (100) hat nachstehendes Aussehen:



Teilt man es längs AB, so lässt sich U als Summe aller Arbeiten darstellen, die die Abtrennung der einzelnen, senkrecht zur Teilung gedachten Ionenreihen gegen die vom anderen Teil ausgehenden Kräfte erfordern. Die Einzelpotentiale setzen sich aus den elektrostatischen, $\pm \frac{e^2}{r}$, und den durch die elastische Raumerfüllung der Ionen verursachten zusammen. Diese letzteren seien $\frac{b}{r^n}$, wo b eine Konstante, r der Abstand der Ionen und n eine für den betreffenden Kristall charakteristische Zahl, für $NaCl$ 9, ist. Ferner wird $r = \sqrt{(l_1+p)^2 + l_2^2}$, wo l_1 die Reihe parallel zur Schnittlinie, mit 0 beginnen, und l_2 die Reihen senkrecht zur Schnittlinie bezeichnet, wie aus der Zeichnung zu ersehen. p zählt die Ionen der abgetrennten Reihe.

Es wird dann

$$\varrho = \frac{1}{2\cdot\frac{\delta}{2}} \sum_{p=1}^{\infty} \mathop{S}_{l_1 \geqq 0} \left\{ \pm \frac{e^2}{\frac{\delta}{2}} \left[(l_1+p)^2 + l_2^2\right]^{-\frac{1}{2}} + b\left(\frac{2}{\delta}\right)^n \left[(l_1+p)^2 + l_2^2\right]^{-\frac{n}{2}} \right\}.$$

(S bezeichnet die Summation über alle l_1 und l_2; die Bedingung des Index ist einschränkend), setzt man hierin

$$\alpha' = -2 \sum_{p=1}^{\infty} \mathop{S}_{l_1 \geqq 0} \pm \left[(l_1+p)^2 + l_2^2\right]^{-\frac{1}{2}},$$

d. i. das doppelte negative Potential des Halbnetzes auf die Ionenreihe,

wenn Ionenabstand und -ladung gleich 1 gesetzt werden, so kann man diesen Ausdruck ausrechnen, indem man ihn als Summe von Potentialen auffasst, die von einzelnen Ionen der Reihe auf parallel dem Schnitt gedachte Ionenreihen des Halbnetzes ausgeübt werden. Die Grösse dieser Potentiale ist nach Madelung[1]):

$$\Phi_r = 4 \sum_{l=1}^{\infty} K_0[\pi(2l-1)r],$$

wenn r der Abstand zwischen Einzelionen und Reihe ist. Da jedes Potential von gegebenem r $r$mal vorkommt und das Vorzeichen bei jeder Änderung von r um eine Einheit wechselt, so wird

$$\alpha' = -2 \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^r \cdot r \cdot \Phi_r;$$

es ergibt sich $\alpha' = 0{\cdot}2228.$

Ferner sei $$s = \sum_{p=1}^{\infty} \mathop{\mathrm{S}}_{l \geqq 0} [(l_1+p)^2 + l_2^2]^{-\frac{n}{2}}$$

$$s = \frac{1}{\sqrt{1^n}} + \frac{2}{\sqrt{2^n}} + \frac{2}{\sqrt{4^n}} + \frac{6}{\sqrt{5^n}} + \frac{4}{\sqrt{8^n}} + \frac{3}{\sqrt{9^n}} + \frac{10}{\sqrt{13^n}} + \cdots = 1{\cdot}0976.$$

Es ist dann $$\varrho = \frac{e^2}{\delta^2}\alpha' - \frac{b}{\delta}\left(\frac{2}{\delta}\right)^n \cdot s.$$

Da $$b = \frac{\alpha \cdot e^2}{8n\varphi} \cdot \left(\frac{\delta}{2}\right)^{n-1} \quad \begin{pmatrix} \alpha = 13{\cdot}94 \\ \varphi = 6{\cdot}627 \end{pmatrix}$$

ist[2]), ergibt sich $$\varrho = \frac{e^2}{\delta^2}\left(\alpha' - \frac{\alpha s}{4n\varphi}\right).$$

Nun ist für ein $NaCl$ $\delta = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$, während allgemein $e = 4{\cdot}8 \cdot 10^{-10}$ CGS-Einheiten ist. Es wird daher

$$\varrho = 11{\cdot}68 \cdot 10^{-6} \text{ Dyn.}$$

Von allen Rechtecken, die sich aus Schnitten, die in der vorausgesetzten Weise geführt werden, zusammensetzen lassen, beansprucht der quadratische Keim die geringste Bildungsarbeit. Gleichung (1) für ein Quadrat mit der Seite a spezialisiert, lautet:

$$RT \cdot \ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{2\varrho \cdot F}{a},$$

worin $F = \frac{\delta^2}{2} 6{\cdot}07 \cdot 10^{23} = 0{\cdot}95 \cdot 10^9$ cm² wird.

---

[1]) Physik. Zeitschr. **19**, 524 (1918).

[2]) Born und Stern, Berl. Ber. **48**, 907 (1919).

Für das Übersättigungsverhältnis $e^{0 \cdot 01}$ wird somit

$$a = \frac{2\varrho \cdot F}{0 \cdot 01\, RT} = 0 \cdot 98 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

für 273° abs., woraus

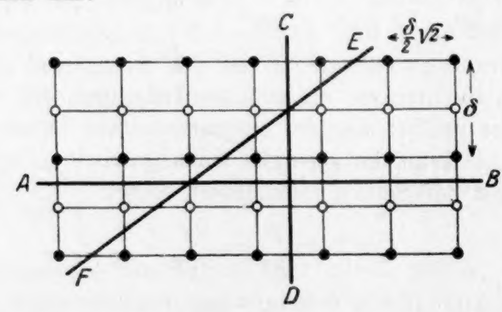
$$W = 2\varrho\, a = 2 \cdot 3 \cdot 10^{-9} \text{ Erg, sich ergibt.}$$

Die ϱ-Werte beziehen sich zwar auf den absoluten Nullpunkt. Es dürfte jedoch anzunehmen sein, dass, solange man sich in grosser Entfernung vom Schmelzpunkt und kritischem Punkt hält, sie nur wenig geändert sind.

Man könnte die Frage aufwerfen, ob unter Verwertung anderer Schnittrichtungen des Netzes sich wachstumsfähige Keime bilden könnten, die geringere Bildungsarbeiten, als oben berechnet, erfordern. Es lässt sich jedoch zeigen[1]), dass alle Schnitte, die anders als oben geführt werden, zu grösseren Randspannungen führen. Besonderes Interesse hat noch die anschauliche Betrachtung bei dem Schnitt, der gegen den oben behandelten um 45° geneigt ist. Parallel zu diesem finden sich Ionenreihen, deren Ionen unter sich gleiche, jedoch nach Reihen abwechselnde Ladungen haben. Auf sie ist die Madelungsche Theorie in der oben benutzten Form nicht anwendbar; jedoch erhellt aus der blossen Betrachtung, dass die Trennung längs eines Schnittes, der seiner ganzen Länge nach zwischen ungleichnamigen Ionenreihen liegt, eine erheblich grössere Arbeit erfordern wird als die der oben behandelten Schnitte.

Die Rhombendodekaederfläche (110).

Wir wenden uns nunmehr zum Netz der Ebene (110). Es sieht folgendermassen aus:



Für den Schnitt AB kommen die eben erläuterten Gesichtspunkte in Frage: seine Bildung erfordert vergleichsweise grossen Energieauf-

[1]) Yamada, Physik. Zeitschr. **24**, 154 (1923).

wand, und er wird daher als Begrenzung von Netzkeimen normalerweise nicht auftreten. Da es sich für uns um die Berechnung der mindest erforderlichen Keimbildungsarbeit handelt, können wir von ihm absehen. Wir betrachten im folgenden Keime, deren Ränder parallel zu *CD* und *EF* verlaufen, die also die Form eines Parallelogramms oder eines gleichschenklichen Trapezes haben.

Zerlegt man zur Berechnung der Randspannung längs *CD* die Potentiale in derselben Weise wie zuvor, so erhält man

$$\varrho = -\frac{U}{2\cdot\frac{\delta}{2}} = -\frac{1}{\delta}\sum_{p=1}^{\infty}\mathop{\mathrm{S}}_{l_1\geqq 0}\left\{\pm\frac{2e^2}{\delta}\left[2(l_1+p)^2+l_2^2\right]^{-\frac{1}{2}} + \mathfrak{b}\left(\frac{2}{\delta}\right)^n\left[2(l_1+p)^2+l_2^2\right]^{-\frac{n}{2}}\right\}$$

$$\alpha' = -2\sum_{p=1}^{\infty}\mathop{\mathrm{S}}_{l_1\geqq 0}\left[2(l_1+p)^2+l_2^2\right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\Phi_r = 4\sum_{l=1}^{\infty}K_0\left[\pi\sqrt{2}\,(2l-1)r\right]$$

und

$$\alpha' = -2\sum_{r=1}^{\infty}r\cdot\Phi_r \qquad \alpha' = 0{\cdot}0552$$

ferner

$$s = \sum_{p=1}^{\infty}\mathop{\mathrm{S}}_{l_1\geqq 0}\left[2(l_1+p)^2+l_2^2\right]^{-\frac{n}{2}}$$

$$s = \frac{1}{\sqrt{2^n}} + \frac{2}{\sqrt{3^n}} + \frac{2}{\sqrt{6^n}} + \frac{2}{\sqrt{8^n}} + \frac{4}{\sqrt{9^n}} + \frac{2}{\sqrt{11^n}} + \cdots = 0{\cdot}0634$$

$$\varrho = -4{\cdot}33\cdot 10^{-6}\ \text{Dyn.}$$

Zur Berechnung der Rundspannungen längs *EF* kann man das abgetrennte Halbnetz in Ionenreihen parallel *CD* zerlegen. Die abzutrennende Länge l in Gleichung (3) ist dann $\frac{\delta}{2}\sqrt{3}$; also

$$\varrho = -\frac{U}{2\cdot\frac{\delta}{2}\sqrt{3}} = -\frac{1}{\delta\sqrt{3}}\sum_{p=1}^{\infty}\mathop{\mathrm{S}}_{l_1+l_2\geqq 0}\left\{\pm\frac{2e^2}{\delta}\left[(l_1+p)^2+2l_2^2\right]^{-\frac{1}{2}} + \mathfrak{b}\left(\frac{2}{\delta}\right)^n\left[(l_1+p)^2+2l_2^2\right]^{-\frac{n}{2}}\right\}$$

es sei

$$\alpha' = -\sum_{p=1}^{\infty}\mathop{\mathrm{S}}_{l_1+l_2\geqq 0}\pm\left[(l_1+p)^2+2l_2\right]^{-\frac{1}{2}}$$

das doppelte Potential des wie oben geschnittenen Halbnetzes, es berechnet sich zu $\alpha' = -2\sum_{r=1}^{\infty}(-1)^r \cdot r \cdot \Phi_r$, so

$$\Phi_r = \frac{4}{\sqrt{3}}\sum_{l=1}^{\infty} K_0\left[\frac{\pi}{3}\sqrt{2}\,(2l-1)r\right]\cdot\cos\left[\frac{\pi}{3}(2l-1)r\right]$$

bedeutet. Es wird $\alpha' = 0{\cdot}6626$; ferner sei

$$s = \sum_{p=1}^{\infty}\ \mathop{\mathrm{S}}_{l_1+l_2\geqq 0}\ [(l_1+p)^2+2l_2^2]^{-\frac{n}{2}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{1^n}}+\frac{1}{\sqrt{2^n}}+\frac{2}{\sqrt{3^n}}+\frac{2}{\sqrt{4^n}}+\frac{4}{\sqrt{6^n}}+\frac{2}{\sqrt{8^n}}+\frac{7}{\sqrt{9^n}}+\frac{5}{\sqrt{11^n}}+\cdots$$

$$s = 1{\cdot}0683.$$

Nunmehr wird $\quad \varrho = \frac{e^2}{\delta^2\sqrt{3}}\left(\alpha' - \frac{\alpha s}{4n\varphi}\right) = 0{\cdot}3595\,\frac{e^2}{\delta^2}$

$$\varrho = 26{\cdot}4\cdot 10^{-6}\ \text{Dyn}.$$

Aus den so berechneten Randspannungen längs CD und längs EF lassen sich die Bildungsarbeiten aller Keime berechnen, deren Ränder in den genannten Richtungen liegen. Solche Keime haben verschiedene Gleichgewichtsgrössen und erfordern verschiedene Bildungsarbeiten, je nachdem sie in der Richtung CD oder EF langgestreckt sind. Es fragt sich also, bei welchem Kantenverhältnis ein Minimum der Keimbildungsarbeit eintritt. Ob es ein solches überhaupt gibt, lässt sich nicht voraussehen, da bei einem Zusammenschrumpfen des Keims auf wenige Gitterreihen Dicke unsere Formeln ungültig werden; es erübrigt sich jedoch, seine Lage festzustellen, da es genügt, irgendwelche Keime nachzuweisen, deren Bildungsarbeit unter der der Keime der Würfelfläche liegt und die andererseits noch dick genug sind, um die Gültigkeit unserer Annahmen sicher zu stellen. Es wird sich zeigen, dass ein Keim, dessen Seitenverhältnis 1 : 5 ist, beiden Bedingungen genügt.

Dieser Keim habe längs EF die Seite a, längs CD $5a$, dann ist sein Inhalt $5a^2\cdot\sqrt{\frac{2}{3}}$. Gleichung (1) lautet für diesen Fall:

$$RT\cdot\ln\frac{p}{p_\infty} = \frac{(\varrho_{EF}+5\,\varrho_{CD})F}{10a\sqrt{\frac{2}{3}}}$$

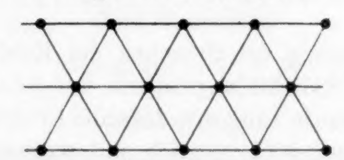
F ist hier $1{\cdot}35\cdot 10^9$ und es errechnet sich für $\frac{p}{p_\infty} = e^{0{\cdot}01}$.

$$a = 3{\cdot}42 \cdot 10^{-6}\ \text{cm, woraus}$$
$$W = a\varrho_{EF} + 5a\varrho_{CD}$$
$$W = 16 \cdot 10^{-12}\ \text{Erg,}$$

also etwa nur $^1/_{145}$ des Wertes für die Würfelfläche, wobei noch zu bedenken ist, dass der massgebliche Minimalwert der Rhombendodekaederfläche noch erheblich tiefer liegen dürfte.

Die Oktaederfläche (111).

Die Fläche 111 hat folgendes Aussehen:



d. h. die Ionen, alle von gleicher Ladung, bilden gleichseitige Dreiecke, deren Seite $= \frac{\delta}{2}\sqrt{2}$ ist. Unter diesen Bedingungen erhält jede Trennungslinie eine negative Randspannung und zur Keimbildung jeder beliebigen Form ist keine Arbeit aufzuwenden, sondern führt ein Energiegefälle. Wir haben deshalb notwendig, schon beim Gleichgewicht und sogar unterhalb desselben uns eine einsinnig geladene 111-Ebene mit entgegengesetzt geladenen Keimen bzw. einzelnen Ionen bedeckt zu denken. Da hier jede positive Keimbildungsarbeit fortfällt, haben wir es mit Verhältnissen zu tun, die den oben beschriebenen, an den Rändern der Netzebenen auftretenden, durchaus analog sind. Auch hier steht dem unter dem Antriebe der Wärmebewegung erfolgenden Materialaustausch nichts im Wege; wir müssen daher von der Annahme einer genau definierten äussersten Netzebene absehen und vielmehr eine ganze Zone annehmen, in der sich die Ionen nach innen hin mehr und mehr der Ordnung des Kristallgitters fügen, während sich nach aussen diese Ordnung allmählich auflöst und die Ionen zum Austausch mit denen der Umgebung frei werden. Die Wachstumsgeschwindigkeit auf der Oberfläche des Oktaeders ist also dieselbe, wie sie an den Rändern von unvollständig gebliebenen Netzebenen auftritt. Damit ist sie nach dem eingangs Ausgeführten gross gegenüber der Häufigkeit der Keimbildungen, die die Wachstumsgeschwindigkeit der (100) und (110) Ebene bestimmen. Die Oktaederfläche wächst rascher als jede andere, zu deren Wachstum die Bildung von Keimen erforderlich ist.

Es hat sich also gezeigt, dass die Würfelfläche am langsamsten wachsen muss, dann folgt die Fläche des Rhombendodekaeders und schliesslich die des Oktaeders in Übereinstimmung mit der Erfahrung, die nur die Würfelfläche als normale Begrenzung des Alkalihaloid-Kristalles zulässt. Die Rechnung ist, was hier noch einmal ausdrücklich hervorgehoben werden soll, nicht direkt experimentell greifbar. Die Bildung des Kristalles lässt sich nur in wässeriger Lösung verfolgen, während die Randspannungswerte sich auf das Vakuum und den absoluten Nullpunkt beziehen. Es ist jedoch anzunehmen, dass wenigstens die Reihenfolge dieser Werte in der Lösung dieselbe ist wie im Vakuum.

Ausser einer Deutung der Ursachen der Kristallformen gibt uns die oben entwickelte Keimbildungstheorie des Kristallwachstums eine Erklärung für die bekannte Tatsache, dass alle Kristalle mit Gitterfehlern behaftet sind[1]). Einmal wird nämlich mit wachsender Übersättigung die Grösse der erforderlichen Keime kleiner. Fehler in der Orientierung der Keime werden sich also, als Winkel betrachtet, viel stärker auswirken. Ferner werden die Keimbildungen häufiger, und die Geschwindigkeit der Ausbildung des einmal angefangenen Netzes wird ihnen nicht mehr in dem Masse überlegen sein. So können auf noch unvollendeten Netzebenen schon neue Keime entstehen. Diese Netzebenen werden jetzt rascher wachsen als die unter ihnen liegenden, da sie für die Molekülzufuhr freier liegen, und es kann dahin kommen, dass die unteren Netze unvollendet bleiben und schliesslich durch die sich rascher ausbildenden oberen von der Umgebung abgeschlossen werden. So erklären sich mannigfache Gitterfehler, die beim Wachsen von Kristallen auftreten.

Der Verfasser möchte nicht verfehlen, für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit Herrn Prof. Dr. M. Volmer, für zahlreiche Hinweise bei ihrer Durchführung ihm und Herrn Dr. E. Landt seinen Dank auszusprechen.

[1]) Über deren Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Kristalle siehe die sehr wichtigen und eingehenden Arbeiten von Smekal, Physik. Zeitschr. **27**, 837 ff. (1926) und Zeitschr. f. techn. Physik **7**, 535 (1926).

Berlin, Technische Hochschule, Institut für physik. Chemie und Elektrochemie.

Studien über Monoalkylkarbonate. III.

Über die Kinetik bei der Zersetzung der Monoalkylkarbonate und bei der Bildung der Monoalkylkarbonate aus Bikarbonat in wässerigen alkalischen Lösungen.

Von

Carl Faurholt.

(Eingegangen am 9. 2. 27.)

Einleitung.

Aus früheren Arbeiten[1]) geht hervor, dass Natriummonomethylkarbonat in wässeriger Lösung im allgemeinen praktisch vollständig zerfällt. In saurer Lösung setzt es sich in Kohlendioxyd und Alkohol um

$$CH_3CO_3^- + H^+ = CO_2 + CH_3OH,$$

in stark alkalischer Lösung in normales Karbonat und Alkohol

$$CH_3CO_3^- + OH^- = CO_3^{--} + CH_3OH$$

und in schwach alkalischer Lösung in saures Karbonat und Alkohol

$$CH_3CO_3^- + H_2O = HCO_3^- + CH_3OH.$$

Selbst wenn die Lösung reichliche Mengen Methylalkohol enthält, ist der Zerfall in deutlich saurer und in stark alkalischer Lösung doch immer als vollständig zu bezeichnen. In schwach alkalischer Lösung dagegen, d. h. in einer Lösung, in der das Karbonat oder ein grosser Teil des Karbonats als Bikarbonat vorhanden ist, ist der Zerfall des Monomethylkarbonats nicht vollständig, wenn die Lösung nur etwa 1 % Methylalkohol oder darüber enthält; umgekehrt verwandelt sich Natriumbikarbonat teilweise in Natriummonomethylkarbonat, wenn dieses in nicht zu verdünntem Methylalkohol gelöst wird.

Von der Geschwindigkeit und der Kinetik der Zersetzung des Monomethylkarbonats in saurer Lösung war schon in der zweiten Arbeit die Rede. Die Geschwindigkeit wächst stark mit steigender Wasserstoffionenkonzentration, was man damit erklären kann, dass es die freie Monomethylkohlensäure ist, die in Kohlendioxyd und Alkohol zerfällt. Bei pa_H[2]) = etwa 3, wo das meiste Monomethylkarbonat als

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **126**, 72, 85 (1927).

[2]) $pa_H = -\log a_{H^+}$.

nicht ionisierte Monomethylkohlensäure vorhanden ist, geht der Zerfall schon bei 0° praktisch gesprochen momentan vor sich.

Aus den Versuchen, die in der ersten Arbeit beschrieben sind, geht hervor, teils wie schnell Monomethylkarbonat in alkalischer Lösung zerfällt, teils wie schnell sich Bikarbonat in wässeriger methylalkoholischer Lösung in Monomethylkarbonat umwandelt. Die Umwandlungen verlaufen in Übereinstimmung mit den Geschwindigkeitsausdrücken von monomolekularen Prozessen. In den Versuchen, bei denen der Zerfall des Monomethylkarbonats vollständig ist, wurde die Geschwindigkeitskonstante, k_{Mono}, für den Zerfall von Monomethylkarbonat nach Gleichung

$$k_{\text{Mono}} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

berechnet; in den Versuchen, bei denen sich ein messbares Gleichgewicht zwischen Monomethylkarbonat und Bikarbonat einstellte, wurde die Summe der beiden Geschwindigkeitskonstanten, $k_{\text{Mono}} + k_{\text{Bik}}$, nach Gleichung

$$k_{\text{Mono}} + k_{\text{Bik}} = \frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka - (1+K)x}$$

berechnet. Der Index „Bik“ bedeutet, dass es sich um die Geschwindigkeitskonstante für die Umwandlung von Bikarbonat in Monomethylkarbonat handelt. Die Geschwindigkeitskonstanten sind mit Briggschen Logarithmen berechnet, Zeiteinheit ist Minute, Temperatur = 0°.

Mit der Kinetik der Umwandlung in alkalischer Lösung wollen wir uns in der vorliegenden Abhandlung beschäftigen.

In Tabelle 1 ist eine Zusammenstellung der experimentellen Werte von k_{Mono} bei verschiedenen pa_H-Werten und verschiedenen Alkoholkonzentrationen gegeben.

Tabelle 1. k_{Mono}. Experimentelle Werte. 0°.

Ausgangs-verbindung	pa_H	Molarität von CH_3OH					
		0	0·10	0·40	1·0	2·0	4·0
$NaCH_3CO_3$	14·5	0·0019				0·00062	0·00034
	13·7	0·0024		0·0016		0·00070	0·00039
	10·8	0·0025	0·0022	0·0016	0·0010		
	etwa 8·5	0·0026				0·0011	0·00067
$NaHCO_3$	10·7					0·00073	0·00038
	10·3				0·0013	0·00078	
	10·3					0·00070	
	10·3					0·00058	0·00029
	etwa 8·5					0·0016	

I. Übersicht der Resultate.

1. Wie schon erwähnt wird Natriummonomethylkarbonat in stark alkalischer Lösung praktisch vollständig in Karbonat umgewandelt, und es wäre sehr naheliegend, diese Reaktion durch eine einfache Verseifung des Monomethylkarbonations zu erklären:

$$CH_3CO_3^- + OH^- = CH_3OH + CO_3^{--}.$$

Nach dieser Annahme müsste die Zersetzungsgeschwindigkeit proportional der Hydroxylionenkonzentration sein. Die Versuche zeigen indessen, dass die Geschwindigkeit unabhängig von der Hydroxylionenkonzentration, dagegen abhängig von der Methylalkoholkonzentration ist, die die Geschwindigkeit — besonders wenn die Alkoholmolarität grösser als 1 wird — stark herabsetzt. Unabhängig davon, ob die Hydroxylionenkonzentration 1 norm. oder 0·001 norm. ist, werden stets etwa 90 % des Monomethylkarbonats in Lösungen von 0° im Verlaufe von 7 bzw. 8, 17 oder 50 Stunden, bei einer Alkoholmolarität von 0·01 bzw. 0·10, 1 oder 4, zersetzt. Von einer gewöhnlichen Verseifung kann also nicht die Rede sein. Die Versuchsresultate — nicht allein die eben erwähnten, sondern auch diejenigen, die von Versuchen in schwächer alkalischen Lösungen stammen — lassen sich dagegen durch die Annahme erklären, dass die Zersetzung des Monomethylkarbonats zu Karbonat in folgenden zwei Stufen vor sich geht:

1. Stufe: Monomethylkarbonat → Kohlendioxyd,
2. Stufe: Kohlendioxyd → Karbonat.

Da die Geschwindigkeitskonstanten der Prozesse dieser beiden Stufen bekannt sind, ist es möglich die Zersetzungsgeschwindigkeit des Monomethylkarbonats bei den verschiedensten Aziditätsgraden und Alkoholkonzentrationen zu berechnen; diese berechneten Werte stimmen mit den experimentell gefundenen gut überein.

Wenn umgekehrt Bikarbonat in Monomethylkarbonat umgewandelt wird, so verläuft die Umwandlung über dieselben beiden Stufen, nur in umgekehrter Ordnung und in entgegengesetzter Richtung.

2. Die Zersetzung von Monoäthylkarbonat verläuft wahrscheinlich über dieselben Reaktionsstufen wie die des Monomethylkarbonats.

Versuche über die Zerfallsgeschwindigkeit von dem Monoalkylkarbonat, das Rohrzucker bildet, deuten auch auf eine analoge Kinetik hin, aber das Versuchsmaterial ist noch nicht gross genug, um die Hypothese zu beweisen.

3. Der Reaktionsweg für „Monoalkylkarbonat ⇄ Karbonat“ hat sich also dem Reaktionsweg für „Karbaminat ⇄ Karbonat“ als analog

erwiesen. Untersuchungen[1]) über die letztgenannte Reaktion haben ergeben, dass sie ebenfalls in zwei Stufen verläuft:

1. Stufe: Karbaminat → Kohlendioxyd,
2. Stufe: Kohlendioxyd → Karbonat.

4. Der Zerfall des Monomethylkarbonats in alkalischer Lösung verläuft wahrscheinlich nicht ganz ausschliesslich nach der eben beschriebenen Reaktion über Kohlendioxyd, sondern auch über eine alkalische Verseifung von dem Monomethylkarbonation. Doch verläuft dieser Verseifungsprozess so langsam im Vergleich zu dem über Kohlendioxyd verlaufenden Prozesse, dass er sich nicht merkbar geltend macht. Die Geschwindigkeitskonstante für die alkalische Verseifung wird — nach der durch die Untersuchungen von Skrabal über die alkalische Verseifung von Diäthylkarbonat und Dikarbonsäureestern gegebenen allgemeinen Grundlage — auf einen Wert von der Grössenordnung 10^{-7} geschätzt. Aus diesen Untersuchungen geht nämlich hervor, dass eine gewisse Proportionalität zwischen dem Verhältnis der ersten und zweiten Ionisationskonstanten der Dikarbonsäuren und dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung des ersten und des zweiten Alkyls des Esters besteht.

5. Skrabal, der sich auch mit dem Zerfall von Monoalkylkarbonate beschäftigt hat, fand, dass diese in alkalischer Lösung praktisch momentan zerfallen, was mit meinen Resultaten in Widerspruch steht. Der Grund dafür wird unten besprochen werden.

II. Über die Kinetik der Zersetzung des Monomethylkarbonats.

Betrachtet man in Tabelle 1 die Versuche, in denen $pa_H > 10$ ist, so sieht man, dass der Aziditätsgrad der Lösung keinen — oder jedenfalls keinen nennenswerten — Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Monomethylkarbonats hat. Bei sehr kleinen Alkoholkonzentrationen übt der Alkohol keinen Einfluss aus, bei grösseren Alkoholkonzentrationen dagegen verläuft die Zersetzung langsamer. Zum Beispiel verläuft die Zersetzung in 0·1 mol. Alkohol doppelt so schnell als in 1 mol. Alkohol, und bei Alkoholkonzentrationen, die grösser als 1 sind, ist die Zersetzungsgeschwindigkeit der Alkoholkonzentration fast umgekehrt proportional.

In den Versuchen mit $pa_H < 10$ findet man dieselbe Zersetzungsgeschwindigkeit als in den soeben erwähnten stärker alkalischen Versuchen, vorausgesetzt dass die Alkoholkonzentration klein ist. Bei

[1]) Carl Faurholt, Journ. Chimie physique 22, 1 (1925) oder Den kgl. Veterinär- og Landbohöjskoles Aarsskrift, Köbenhavn 1924 (mit deutscher Zusammenfassung).

grossen Alkoholkonzentrationen — 2 und 4 mol. — verläuft die Zersetzung dagegen zwei- bis dreimal so schnell als in stärker alkalischer Lösung mit derselben Alkoholkonzentration.

Die Versuchsergebnisse lassen sich durch die Annahme einer über zwei Stufen verlaufenden Zersetzung erklären.

Monomethylkarbonat → Kohlendioxyd,
Kohlendioxyd → Karbonat.

Da die Werte für die den obigen Prozessen entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten bekannt sind, ist es möglich die angenommene Hypothese zu verifizieren.

Aus dem Wert für die Ionisationskonstante der Monomethylkohlensäure ($10^{-3.70}$) in Verbindung mit der Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung der Monomethylkohlensäure, die in der zweiten Arbeit berechnet wurde, kann man ersehen, dass in Lösungen mit einem $pa_H > 8.5$ der Teil der Zersetzung des Monomethylkarbonats, der einer Zersetzung der freien Säure zuzuschreiben ist, so gering ist, dass man sich erlauben kann, ihn im Vergleich zur Zersetzungsgeschwindigkeit von Monomethylkarbonat bei $pa_H > 8.5$ zu vernachlässigen. Die erste Stufe, d. h. die Bildung von Kohlendioxyd, verläuft also praktisch ausschliesslich nach dem Prozess „$CH_3CO_3^- = CH_3O^- + CO_2$" und nach dem hierzu gehörenden Geschwindigkeitsausdruck

$$\frac{dc_{CH_3CO_3^-}}{dt} = -k_{CH_3CO_3^-} \cdot c_{CH_3CO_3^-},$$

worin $k_{CH_3CO_3^-}$ — wie in der zweiten Arbeit gefunden — gleich 0.0024 bei 0° ist.

A. Bei $pa_H > 10$.

Zuerst betrachten wir die Versuche, in denen $pa_H > 10$ ist; die Verhältnisse sind hier ziemlich einfach. Die zweite Stufe, also die Umwandlung des Kohlendioxyds in Karbonat, verläuft nämlich hier praktisch ausschliesslich nach dem Prozess „$CO_2 + OH^- = HCO_3^-$", und es ist nicht nötig auf die andere Art der Hydratisierung[1]) von Kohlendioxyd Rücksicht zu nehmen „$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$".

Die Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Hydroxylion verläuft nach dem Geschwindigkeitsausdruck

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = -k_{CO_2 \cdot OH^-} \cdot c_{OH^-} \cdot c_{CO_2},$$

worin $k_{CO_2 \cdot OH^-}$ früher gleich $10^{+4.38}$ bei 0° gefunden wurde.

1) Carl Faurholt, Journ. Chimie physique **21**, 400 (1924) oder Den kgl. Veterinär- og Landbohöjskoles Aarsskrift, Köbenhavn 1924.

Es existieren nun drei Möglichkeiten:

1. Wenn die Dissoziation von Monomethylkarbonat in Kohlendioxyd und Methylalkohol viel langsamer verläuft als die Hydratation von Kohlendioxyd, so muss es ausschliesslich die Geschwindigkeit der Dissoziation von Monomethylkarbonationen sein, welche die Umwandlungsgeschwindigkeit von Monomethylkarbonat zu Karbonat bestimmt. In allen Versuchen hätte man dann dieselbe Geschwindigkeitskonstante, und zwar 0·0024, erwarten sollen. Bei sehr geringen Alkoholkonzentrationen geben die Versuche wirklich diesen Wert, bei grösseren Alkoholkonzentrationen werden die Werte jedoch kleiner.

2. Verläuft die Hydratation des Kohlendioxyds viel langsamer als die Dissoziation des Methylkarbonats, so wird die in jedem Augenblick anwesende Kohlendioxydmenge im Gleichgewicht mit Monomethylkarbonat und Alkohol stehen und durch die Gleichung

$$c_{CO_2} = \frac{K_{\text{Gleichgewicht}}}{K_{CO_2}} \cdot \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3CO_3^-}}{a_{CH_3OH}}$$

bestimmt sein. $K_{\text{Gleichgewicht}}$ und K_{CO_2} sind die Gleichgewichtskonstanten für die Prozesse

$$CH_3CO_3^- + H_2O = HCO_3^- + CH_3OH,$$

$$CO_2 + H_2O = HCO_3^- + H^+$$

und gleich 12 bzw. $10^{-6\cdot65}$ bei 0°.

Die Geschwindigkeit der Umwandlung von Monomethylkarbonat in Karbonat wird also nur von der Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds in Verbindung mit dem Dissoziationsgrad des Monomethylkarbonats abhängig sein. Ist der Dissoziationsgrad 1, so wird die Umwandlung von Monomethylkarbonat zu Karbonat dieselbe Zeit in Anspruch nehmen als die einer reinen Kohlendioxydlösung; beträgt der Dissoziationsgrad 0·10 so wird es die zehnfache Zeit nehmen, usw.

In Tabelle 2 findet man unter der Bezeichnung α_{Gl} ($\alpha_{\text{Gleichgewicht}}$) die mit Hilfe obiger Gleichung berechneten Dissoziationsgrade von Monomethylkarbonat für die verschiedensten Werte der Wasserstoffionenaktivitäten und Alkoholkonzentrationen. Bei der Berechnung ist die Aktivität der Ionen ihrer Konzentration gleichgesetzt worden; die Dissoziationsgrade sind deshalb nur für sehr verdünnte Lösungen vollkommen exakt. Multipliziert man den Dissoziationsgrad mit dem in der letzten Kolonne stehenden Produkt der Hydroxylionenkonzentration der Lösung und der Geschwindigkeitskonstante der Hydratation von Kohlendioxyd, $k_{CO_2 \cdot OH^-}$, so erhält man die zu erwartenden Geschwindigkeitskonstanten. Diese berechneten Werte für k_{Mono} findet man in der

Tabelle 2.

k_{Mono}. Berechnete und experimentelle Werte. 0°.

	Molarität von CH_3OH												$k_{CO_2 \cdot OH} \cdot c_{OH}$
	0·01		0·10		0·40		1·0		2·0		4·0		
	a_{Gl}	a_{St}	a_{Gl}	a_{St}	a_{Gl}	a_{St}	a_{Gl}	a_{St}	a_{Gl}	a_{St}	a_{Gl}	a_{St}	
$pa_H = 15$	$10^{-5·27}$	$10^{-7·17}$	$10^{-6·27}$	$10^{-7·21}$	$10^{-6·87}$	$10^{-7·34}$	$10^{-7·27}$	$10^{-7·52}$	$10^{-7·57}$	$10^{-7·71}$	$10^{-7·87}$	$10^{-7·95}$	$10^{+4·54}$
$pa_H = 14$	$10^{-4·27}$	$10^{-6·17}$	$10^{-5·27}$	$10^{-6·21}$	$10^{-5·87}$	$10^{-6·34}$	$10^{-6·27}$	$10^{-6·52}$	$10^{-6·57}$	$10^{-6·71}$	$10^{-6·87}$	$10^{-6·95}$	$10^{+3·54}$
$pa_H = 13$	$10^{-3·27}$	$10^{-5·17}$	$10^{-4·27}$	$10^{-5·21}$	$10^{-4·87}$	$10^{-5·34}$	$10^{-5·27}$	$10^{-5·52}$	$10^{-5·57}$	$10^{-5·71}$	$10^{-5·87}$	$10^{-5·95}$	$10^{+2·54}$
$pa_H = 12$	$10^{-2·27}$	$10^{-4·17}$	$10^{-3·27}$	$10^{-4·21}$	$10^{-3·87}$	$10^{-4·34}$	$10^{-4·27}$	$10^{-4·52}$	$10^{-4·57}$	$10^{-4·71}$	$10^{-4·87}$	$10^{-4·95}$	$10^{+1·54}$
$pa_H = 11$	$10^{-1·27}$	$10^{-3·17}$	$10^{-2·27}$	$10^{-3·21}$	$10^{-2·87}$	$10^{-3·34}$	$10^{-3·27}$	$10^{-3·52}$	$10^{-3·57}$	$10^{-3·71}$	$10^{-3·87}$	$10^{-3·95}$	$10^{+0·54}$
$\frac{a_{St}}{a_{Gl}}$	$10^{-1·90}$		$10^{-0·94}$		$10^{-0·47}$		$10^{-0·25}$		$10^{-0·14}$		$10^{-0·08}$		
k_{Mono} ber. mit a_{Gl}	0·19		0·019		0·0047		0·0019		0·00093		0·00047		
k_{Mono} ber. mit a_{St}	0·0023		0·0021		0·0016		0·0010		0·00068		0·00039		
k_{Mono} exp.	0·0024		0·0022		0·0016		0·0010		0·00070		0·00035		

drittletzten wagerechten Reihe der Tabelle. k_{Mono} soll unter diesen Voraussetzungen unabhängig vom pa_H, der Alkoholkonzentration aber umgekehrt proportional sein. Dass die Azidität der Lösung keinen Einfluss ausübt, ist dadurch begründet, dass α, wenn die Wasserstoffionenaktivität zehnmal kleiner wird, ebenfalls zehnmal kleiner wird, gleichzeitig verläuft aber die Hydratation des Kohlendioxyds zehnmal so schnell. Die Wirkungen heben sich also gegenseitig auf.

Man sieht, dass die berechneten Werte für k_{Mono} zunächst nicht mit den experimentell gefundenen Daten übereinstimmen. Je grösser aber die Alkoholkonzentration wird, desto besser ist die Übereinstimmung, und bei einer Alkoholmolarität von 2 und 4 ist sie, wenn auch nicht ausgezeichnet, so doch einigermassen gut.

3. Aus den vorhergehenden Abschnitten geht hervor, dass die Versuche mit sehr kleinen Alkoholkonzentrationen durch die Annahme sich erklären lassen, dass es die Geschwindigkeit der Dissoziation von Monomethylkarbonat ist, die die Geschwindigkeit der Umwandlung von Monomethylkarbonat zu Karbonat bedingt. Die Versuche mit grossen Alkoholkonzentrationen lassen sich dagegen einigermassen gut durch die Annahme erklären, dass es die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds ist, die die Umwandlungsgeschwindigkeit bestimmt. In den mit dazwischenliegenden Alkoholkonzentrationen ausgeführten Versuchen hat man zu berücksichtigen, dass die beiden Prozesse mit Geschwindigkeiten von derselben Grössenordnung verlaufen. Die Bildung von Kohlendioxyd verläuft nach dem Prozess

$$CH_3CO_3^- = CH_3O^- + CO_2,$$

der, wie schon in der zweiten Arbeit erwähnt, durch den Prozess

$$CH_3CO_3^- + H_2O = CH_3OH + OH^- + CO_2$$

ersetzt werden kann, weil die Hydroxylionen, Methylationen und Methylalkohol sich momentan miteinander im Gleichgewicht einstellen. Diesem entspricht der Ausdruck für die Geschwindigkeit:

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = k_{CH_3CO_3^-} \cdot c_{CH_3CO_3^-} - \frac{k_{CO_2 \cdot CH_3O^-}}{K_{CH_3O^-}} \cdot c_{CH_3OH} \cdot c_{OH^-} \cdot c_{CO_2}.$$

Das letzte Glied auf der rechten Seite der Gleichung ist eingeführt, da man den Prozess „$CH_3CO_3^- = CH_3O^- + CO_2$“ nicht als vollständig verlaufend ansehen kann. Es muss ein langsamer Übergang bestehen von Versuchen in konzentrierterer Alkohollösung, wo das Kohlendioxyd als im Gleichgewicht mit Monomethylkarbonationen und Methylationen stehend betrachtet werden kann, zu Versuchen in verdünnterer Alkohollösung, wo der Prozess als vollständig verlaufend angesehen werden kann.

Als Ausdruck der Hydratationsgeschwindigkeit von Kohlendioxyd haben wir:

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = - k_{CO_2 \cdot OH^-} \cdot c_{OH^-} \cdot c_{CO_2}.$$

Aus den in Tabelle 2 angeführten Dissoziationsgraden geht hervor, dass nur ein kleiner Bruchteil, $10^{-3} - 10^{-8}$, der Monomethylkarbonationen in Kohlendioxyd und Methylationen dissoziert ist; man muss daher annehmen, dass für Kohlendioxyd ein stationärer Zustand eintreten muss, mit anderen Worten, es müssen in gleicher Zeit gleiche Mengen von Kohlendioxyd verschwinden und gebildet werden. Man hat also

$$k_{CO_2 \cdot OH^-} \cdot c_{OH^-} \cdot c_{CO_2} = k_{CH_3CO_3^-} \cdot c_{CH_3CO_3^-} - \frac{k_{CO_2 \cdot CH_3O^-}}{K_{CH_3O^-}} \cdot c_{CH_3OH} \cdot c_{OH^-} \cdot c_{CO_2},$$

und es resultiert

$$c_{CO_2} = \frac{k_{CH_3CO_3^-}}{c_{OH^-} \cdot \left(k_{CO_2 \cdot OH^-} + \frac{k_{CO_2 \cdot CH_3O^-}}{K_{CH_3O^-}} \cdot c_{CH_3OH}\right)} \cdot c_{CH_3CO_3^-}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung sind wir nunmehr imstande, die Grösse des Bruchteiles des anwesenden Monomethylkarbonats, das bei irgendeinem Wert von pa_H in irgendeinem Augenblick in Kohlendioxyd und Methylationen dissoziiert sein wird, zu berechnen. Dieser Dissoziationsgrad ist unter der Bezeichnung α_{St} ($\alpha_{\text{Stationär}}$) in Tabelle 2 eingeführt. Bei der Multiplikation von α_{St} mit dem Wert für $k_{CO_2 \cdot OH^-} \cdot c_{OH^-}$ erhält man die Geschwindigkeitskonstanten, welche die Theorie erfordert. Die Übereinstimmung zwischen den in dieser Weise berechneten Werten und den experimentell gefundenen Daten — letztere stehen ebenfalls in derselben Tabelle aufgeführt — ist sehr gut; die angenommene Hypothese muss daher als richtig angesehen werden.

Endlich stehen in Tabelle 2 die Werte für den Quotienten $\frac{\alpha_{St}}{\alpha_{Gl}}$ bei verschiedenen Alkoholkonzentrationen. Die Werte dieses Quotienten zeigen anschaulich, dass bei kleinen Alkoholkonzentrationen die Dissoziationsgeschwindigkeit von Monomethylkarbonationen in Kohlendioxyd und Methylationen ausschliesslich der zeitbestimmende Faktor sein muss und dass hingegen bei grossen Alkoholkonzentrationen die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds zeitbestimmend sein muss.

Die Werte für k_{Mono}, die, wie schon erwähnt, das Produkt $\alpha_{St} \cdot k_{CO_2 \cdot OH^-} \cdot c_{OH^-}$ darstellen, müssen von der Elektrolytkonzentration unabhängig sein, da c_{OH^-} durch Kürzen sich hebt.

Tabelle 3

	Molarität								
	0.01			0.10			0.40		
	α_{Gl}	α_{St}	k	α_{Gl}	α_{St}	k	α_{Gl}	α_{St}	k
1. Berechnet									
$pa_H = 10$	$10^{-0.46}$	$10^{-2.25}$	0.0024	$10^{-1.30}$	$10^{-2.29}$	0.0022	$10^{-1.86}$	$10^{-2.40}$	0.001
$pa_H = 9$	$10^{-0.07}$	$10^{-1.68}$	0.0024	$10^{-0.47}$	$10^{-1.70}$	0.0023	$10^{-0.92}$	$10^{-1.74}$	0.002
$pa_H = 8.5$	$10^{-0.02}$	$10^{-1.57}$	0.0024	$10^{-0.20}$	$10^{-1.57}$	0.0024	$10^{-0.52}$	$10^{-1.60}$	0.002
2. Experimentell									
$pa_H =$ etwa 8.5			0.0026[1]						

B. Bei $pa_H < 10$.

Nunmehr wollen wir die Geschwindigkeitskonstanten, welche die Hypothese fordert, wenn pa_H kleiner als 10 ist, näher betrachten. Es ist hier zu beachten, dass die Hydratation von Kohlendioxyd nicht nur über den Prozess „$CO_2 + OH^- = HCO_3^-$" sondern auch nach der Reaktion „$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$" verläuft. Die Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Wasser verläuft nach dem Geschwindigkeitsdruck

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = - k_{CO_2} \cdot c_{CO_2}$$

worin k_{CO_2} — wie früher gefunden — gleich 0.078 bei 0° ist.

Die Ergebnisse der Berechnung stehen in Tabelle 3; die Berechnung von α_{Gl} geschieht in der schon beschriebenen Weise, dagegen hat man bei der Berechnung von α_{St} beide Hydratationsprozesse zu berücksichtigen. Für die Hydratation von Kohlendioxyd schreiben wir:

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = -(k_{CO_2 \cdot OH^-} \cdot c_{OH^-} + k_{CO_2})\, c_{CO_2} = - k_{\text{Kohlendioxyd}} \cdot c_{CO_2},$$

und für die Berechnung von α_{St} ergibt sich daher

$$c_{CO_2} = \frac{k_{CH_3CO_3^-}}{k_{CO_2 \cdot OH^-} \cdot c_{OH^-} + k_{CO_2} + \frac{k_{CO_2 \cdot CH_3O^-}}{K_{CH_3O^-}} \cdot c_{OH^-} \cdot c_{CH_3OH}} \cdot c_{CH_3CO_3^-}.$$

Wie schon erwähnt, erhält man die Werte für k_{Mono} durch Multiplikation von α_{St} mit der Geschwindigkeitskonstante der Hydratation

[1] Ausgangsverbindung: Natriummonomethylkarbonat.

k_{Mono}. 0°.

von CH_3OH 1·0			2·0			4·0			$k_{Kohlendioxyd}$
α_{Gl}	α_{St}	k	α_{Gl}	α_{St}	k	α_{Gl}	α_{St}	k	
Werte.									
$10^{-2·27}$	$10^{-2·56}$	0·0012	$10^{-2·57}$	$10^{-2·74}$	0·00078	$10^{-2·87}$	$10^{-2·97}$	0·00046	$10^{-0·37}$
$10^{-1·30}$	$10^{-1·82}$	0·0017	$10^{-1·58}$	$10^{-1·93}$	0·0013	$10^{-1·86}$	$10^{-2·09}$	0·00092	$10^{-0·94}$
$10^{-0·84}$	$10^{-1·63}$	0·0021	$10^{-1·11}$	$10^{-1·69}$	0·0018	$10^{-1·39}$	$10^{-1·78}$	0·0015	$10^{-1·05}$
Werte.									
					0·0011 [1] 0·0016 [2]			0·00067 [1]	

von Kohlendioxyd, $k_{Kohlendioxyd}$, die hier gleich $k_{CO_2 \cdot OH^-} \cdot c_{OH^-} + k_{CO_2}$ ist. Die angenommene Hypothese fordert also, dass die Werte für k_{Mono} bei $pa_H < 10$ nicht nur von der Alkoholkonzentration, sondern auch von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig sein müssen.

Es ist bei der Berechnung von k_{Mono} nicht darauf Rücksicht genommen worden, dass bei $pa_H = 8·5$ der Prozess „$HCH_3CO_3 = CO_2 + CH_3OH$" anfängt sich in geringem Grade geltend zu machen. Dieses Verhalten spielt in konzentrierteren Alkohollösungen, in denen das Kohlendioxyd einigermassen als im Gleichgewicht mit Monomethylkarbonat stehend betrachtet werden kann, keine Rolle. Hingegen wird der genannte Prozess bei kleinen Alkoholkonzentrationen, wo die Zersetzungsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der Bildung von Kohlendioxyd bei der Spaltung von Monomethylkarbonat bedingt wird, sich geltend machen; doch ist diese Reaktion von so untergeordneter Bedeutung, dass sie bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurde.

Ausserdem sind in Tabelle 3 auch die aus Versuchen bei $pa_H =$ etwa 8·5 stammenden Werte aufgezeichnet. Die Lösungen sind entweder durch Auflösen von Natriumbikarbonat oder von Natriummonomethylkarbonat in wässerigem Methylalkohol dargestellt. Die Wasserstoffionenaktivität ist nicht mit Hilfe von Puffergemischen festgelegt wurden. In Lösungen von Natriumbikarbonat und ebenfalls in Lösungen von Natriummonomethylkarbonat, wenn eine geringe Bildung von Natriumbikarbonat stattgefunden hat, ist ein pa_H von etwa 8·5 zu erwarten;

[1] Ausgangsverbindung: Natriummonomethylkarbonat.
[2] Ausgangsverbindung: Natriumbikarbonat.

geringe Mengen einer Säure oder einer Base können jedoch den Aziditätsgrad bedeutend verändern.

Man sieht, dass die experimentellen Werte für k_{Mono} den richtigen Gang haben; aber die quantitative Übereinstimmung mit den berechneten Werten bei den beiden Geschwindigkeitskonstanten 0·0011 und 0·00067, die aus Versuchen mit Natriummonomethylkarbonat als Ausgangsverbindung stammen, lassen zu wünschen übrig. Ein Vergleich dieser beiden Geschwindigkeitskonstanten mit den für $pa_H = 9$ berechneten lässt vermuten, dass das pa_H der Lösung nicht 8·5 sondern etwa 9 gewesen ist. Dies ist auch nicht ausgeschlossen; wenn das angewandte Natriummonomethylkarbonat z. B. 0·25 % Methylat enthalten hat, wird im Augenblick des Auflösens pa_H gleich etwa 10·5 gewesen sein, und erst bei der Zersetzung des Natriummonomethylkarbonats wird pa_H der Lösung sich langsam dem Wert 8·5 nähern.

III. Über die Kinetik der Bildung des Monomethylkarbonats aus Bikarbonat.

Nunmehr gehen wir dazu über, den Reaktionsweg der Umwandlung von Karbonat zu Monomethylkarbonat näher zu betrachten. Der Weg muss über dieselben beiden Stufen wie die Umwandlung von Monomethylkarbrnat zu Karbonat, nur in umgekehrter Richtung, gehen

Karbonat → Kohlendioxyd,
Kohlendioxyd → Monomethylkarbonat.

Erst bei Alkoholkonzentrationen, die grösser als 1 sind, sind mit einiger Sicherheit bestimmbare Mengen von Monomethylkarbonat vorhanden; das Versuchsmaterial umfasst deshalb nur Versuche bei solchen Alkoholkonzentrationen. Wir befinden uns hier in einem Gebiet, wo die Anhydrierung der Karbonate zu Kohlendioxyd im Verhältnis zur Bildung von Monomethylkarbonat aus Kohlendioxyd so langsam verläuft, dass es wesentlich die Anhydrierungsgeschwindigkeit der Karbonate sein wird, welche die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Bei $pa_H > 10$ geschieht die Anhydrierung der Karbonate praktisch genommen nur nach dem Prozess „$HCO_3^- = CO_2 + OH^-$“ und nach dem hierzu gehörenden Geschwindigkeitsausdruck

$$\frac{d\,c_{HCO_3^-}}{d\,t} = -\,k_{HCO_3^-} \cdot c_{HCO_3^-},$$

worin $k_{HCO_3^-}$ — wie früher gefunden — bei 0° gleich 0·00015 ist.

Ist die Anhydrierung der Karbonate ausschliesslich zeitbestimmend, so hat man für die Umwandlung von Bikarbonationen zu Monomethylkarbonat bei $pa_H >$ etwa 10 den eben genannten Geschwindigkeits-

ausdruck der Zersetzung des Bikarbonations in Kohlendioxyd und Hydroxylion. Die Geschwindigkeitskonstante, k_{Bik}, für die Umwandlung von Bikarkonat in Monomethylkarbonat ist also unabhängig von der Alkoholkonzentration und gleich dem Wert für $k_{HCO_3^-}$ 0·00015. Die Versuche (siehe Tabelle 4) geben einen etwas kleineren Wert, nämlich den Mittelwert 0·00012, der in guter Übereinstimmung mit den Verhältnissen beim reziproken Prozess steht. Bei $pa_H < 10$, wo die Bildung von Kohlendioxyd auch nach dem Prozess „$H_2CO_3 = H_2O + CO_2$“ verläuft, hat man etwas höhere Werte zu erwarten; hiermit stehen die Versuchsergebnisse in gutem Einklang.

Tabelle 4. k_{Bik}. Experimentelle Werte. 0°.

pa_H	Molarität von CH_3OH		
	1·0	2·0	4·0
10·7	—	0·00011	0·00012
10·3	0·00012	0·00015	0·00010
10·3	—	0·00012	—
10·3	—	0·00010	—
etwa 8·5	—	0·00022	—
etwa 8·5	—	0·00020 [1]	0·00030 [1]

IV. Über die Kinetik bei anderen Monoalkylkarbonaten.

1. Mit Äthylalkohol sind nur wenige Versuche ausgeführt worden. In den drei Versuchen:

0·02 mol. $KC_2H_5CO_3$ + 1 norm. $NaOH$,

0·10 mol. $NaHCO_3$ + 0·10 mol. Na_2CO_3 + 2 mol. C_2H_5OH,

0·047 mol. $NaHCO_3$ + 0·127 mol. Na_2CO_3 + 2 mol. C_2H_5OH,

wurde k_{Mono} bei 0° gleich 0·00097, 0·00082 bzw. 0·00077 gefunden. Die Theorie fordert die Werte 0·0017, 0·00086 bzw. 0·00086. Die letzten beiden Versuche geben also eine ziemlich gute Übereinstimmung mit der Theorie. Dagegen verläuft die Zersetzung in dem ersten Versuche etwas langsamer als die Theorie verlangt; es ist jedoch kein Grund vorhanden, ein besonderes Gewicht darauf zu legen, da das Versuchsmaterial für Äthylalkohol nicht sehr umfangreich ist.

2. Mit Rohrzucker sind ebenfalls nur wenige Versuche bei 0° ausgeführt worden. Es wurden zwei Natriumsaccharosekarbonatlösungen durch Absorption von 0·03 Mol Kohlendioxyd pro Liter der beiden folgenden Lösungen

[1] Ausgangsverbindung ist hier $NaCH_3CO_3$ gewesen, bei den anderen Versuchen dagegen $NaHCO_3$.

geringe Mengen einer Säure oder einer Base können jedoch den Aziditätsgrad bedeutend verändern.

Man sieht, dass die experimentellen Werte für k_{Mono} den richtigen Gang haben; aber die quantitative Übereinstimmung mit den berechneten Werten bei den beiden Geschwindigkeitskonstanten 0·0011 und 0·00067, die aus Versuchen mit Natriummonomethylkarbonat als Ausgangsverbindung stammen, lassen zu wünschen übrig. Ein Vergleich dieser beiden Geschwindigkeitskonstanten mit den für $pa_H = 9$ berechneten lässt vermuten, dass das pa_H der Lösung nicht 8·5 sondern etwa 9 gewesen ist. Dies ist auch nicht ausgeschlossen; wenn das angewandte Natriummonomethylkarbonat z. B. 0·25 % Methylat enthalten hat, wird im Augenblick des Auflösens pa_H gleich etwa 10·5 gewesen sein, und erst bei der Zersetzung des Natriummonomethylkarbonats wird pa_H der Lösung sich langsam dem Wert 8·5 nähern.

III. Über die Kinetik der Bildung des Monomethylkarbonats aus Bikarbonat.

Nunmehr gehen wir dazu über, den Reaktionsweg der Umwandlung von Karbonat zu Monomethylkarbonat näher zu betrachten. Der Weg muss über dieselben beiden Stufen wie die Umwandlung von Monomethylkarbrnat zu Karbonat, nur in umgekehrter Richtung, gehen

Karbonat → Kohlendioxyd,

Kohlendioxyd → Monomethylkarbonat.

Erst bei Alkoholkonzentrationen, die grösser als 1 sind, sind mit einiger Sicherheit bestimmbare Mengen von Monomethylkarbonat vorhanden; das Versuchsmaterial umfasst deshalb nur Versuche bei solchen Alkoholkonzentrationen. Wir befinden uns hier in einem Gebiet, wo die Anhydrierung der Karbonate zu Kohlendioxyd im Verhältnis zur Bildung von Monomethylkarbonat aus Kohlendioxyd so langsam verläuft, dass es wesentlich die Anhydrierungsgeschwindigkeit der Karbonate sein wird, welche die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Bei $pa_H > 10$ geschieht die Anhydrierung der Karbonate praktisch genommen nur nach dem Prozess „$HCO_3^- = CO_2 + OH^-$" und nach dem hierzu gehörenden Geschwindigkeitsausdruck

$$\frac{d c_{HCO_3^-}}{d t} = - k_{HCO_3^-} \cdot c_{HCO_3^-},$$

worin $k_{HCO_3^-}$ — wie früher gefunden — bei 0° gleich 0·00015 ist.

Ist die Anhydrierung der Karbonate ausschliesslich zeitbestimmend, so hat man für die Umwandlung von Bikarbonationen zu Monomethylkarbonat bei $pa_H >$ etwa 10 den eben genannten Geschwindigkeits-

ausdruck der Zersetzung des Bikarbonations in Kohlendioxyd und Hydroxylion. Die Geschwindigkeitskonstante, k_{Bik}, für die Umwandlung von Bikarkonat in Monomethylkarbonat ist also unabhängig von der Alkoholkonzentration und gleich dem Wert für $k_{HCO_3^-}$ 0·00015. Die Versuche (siehe Tabelle 4) geben einen etwas kleineren Wert, nämlich den Mittelwert 0·00012, der in guter Übereinstimmung mit den Verhältnissen beim reziproken Prozess steht. Bei $pa_H < 10$, wo die Bildung von Kohlendioxyd auch nach dem Prozess „$H_2CO_3 = H_2O + CO_2$" verläuft, hat man etwas höhere Werte zu erwarten; hiermit stehen die Versuchsergebnisse in gutem Einklang.

Tabelle 4. k_{Bik}. Experimentelle Werte. 0°.

pa_H	Molarität von CH_3OH		
	1·0	2·0	4·0
10·7	—	0·00011	0·00012
10·3	0·00012	0·00015	0·00010
10·3	—	0·00012	—
10·3	—	0·00010	—
etwa 8·5	—	0·00022	—
etwa 8·5	—	0·00020[1]	0·00030[1]

IV. Über die Kinetik bei anderen Monoalkylkarbonaten.

1. Mit Äthylalkohol sind nur wenige Versuche ausgeführt worden. In den drei Versuchen:

0·02 mol. $KC_2H_5CO_3$ + 1 norm. $NaOH$,

0·10 mol. $NaHCO_3$ + 0·10 mol. Na_2CO_3 + 2 mol. C_2H_5OH,

0·047 mol. $NaHCO_3$ + 0·127 mol. Na_2CO_3 + 2 mol. C_2H_5OH,

wurde k_{Mono} bei 0° gleich 0·00097, 0·00082 bzw. 0·00077 gefunden. Die Theorie fordert die Werte 0·0017, 0·00086 bzw. 0·00086. Die letzten beiden Versuche geben also eine ziemlich gute Übereinstimmung mit der Theorie. Dagegen verläuft die Zersetzung in dem ersten Versuche etwas langsamer als die Theorie verlangt; es ist jedoch kein Grund vorhanden, ein besonderes Gewicht darauf zu legen, da das Versuchsmaterial für Äthylalkohol nicht sehr umfangreich ist.

2. Mit Rohrzucker sind ebenfalls nur wenige Versuche bei 0° ausgeführt worden. Es wurden zwei Natriumsaccharosekarbonatlösungen durch Absorption von 0·03 Mol Kohlendioxyd pro Liter der beiden folgenden Lösungen

[1]) Ausgangsverbindung ist hier $NaCH_3CO_3$ gewesen, bei den anderen Versuchen dagegen $NaHCO_3$.

0·10 norm. $NaOH$ + 0·25 mol. Rohrzucker und

0·50 norm. $NaOH$ + 0·25 mol. Rohrzucker

dargestellt. In beiden Fällen wurden im Augenblick des Einleitens etwa 50% des Kohlendioxyds in Saccharosekarbonat und der Rest in Karbonat übergeführt; beim Stehen der Lösungen wurde das Saccharosekarbonat quantitativ in Karbonat umgewandelt. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden zu etwa 0·009 und zu etwa 0·006 für die Versuche in 0·1 norm. Natriumhydroxyd bzw. 0·50 norm. Natriumhydroxyd gefunden.

Die Zersetzung von Saccharosekarbonat verläuft sehr wahrscheinlich analog der Spaltung von Monomethylkarbonat; das Versuchsmaterial ist jedoch noch nicht umfangreich genug, um eine Verifikation dieser Hypothese zu ermöglichen.

V. Über die Arbeiten von Skrabal.

Die Bildung von Karbonat aus Monomethylkarbonat verläuft wahrscheinlich nicht nur auf dem soeben beschriebenen Reaktionsweg über Kohlendioxyd, sondern auch über eine gewöhnliche Verseifung von Monomethylkarbonat; alles deutet darauf hin, dass dieser Verseifungsprozess im Verhältnis zu dem über Kohlendioxyd verlaufenden Prozess so langsam vor sich geht, dass er sich nicht merkbar geltend macht. Ja, man hat sogar Grund anzunehmen, dass diese eigentliche Verseifung ausserordentlich langsam vor sich gehen muss, denn aus Versuchen von Skrabal[1]) und Mitarbeitern kann man berechnen, dass die Geschwindigkeitskonstante für die alkalische Verseifung von Monomethylkarbonat wahrscheinlich von der Grössenordnung 10^{-7} sein muss — ein Wert, der im Verhältnis zur Geschwindigkeitskonstante 0·0024 für den Prozess „$CH_3CO_3^- = CH_3O^- + CO_2$“ so klein ist, dass der Verseifungsprozess selbst in 1 norm. Natriumhydroxyd keinen merkbaren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Umwandlung von Monomethylkarbonat haben wird.

Verweilen wir einen Augenblick bei den erwähnten Arbeiten von Skrabal, nicht allein um zu sehen, wie ich zu der Geschwindigkeitskonstante 10^{-7} gekommen bin, sondern auch aus anderen Gründen. Skrabal findet, dass die Geschwindigkeitskonstante für die alkalische Verseifung des ersten Alkyls von Dimethylkarbonat

$$(CH_3)_2CO_3 + NaOH = CH_3OH + NaCH_3CO_3$$

bei 25° gleich etwa 3 ist (Skrabal, der natürliche Logarithmen an-

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien IIb **126**, 169 (1917) und **133**, 95 (1924).

wendet, gibt den Wert 7 an). Bei der Berechnung nimmt er auf die Geschwindigkeit, womit das zweite Alkyl abgespalten wird, keine Rücksicht: $NaCH_3CO_3 + NaOH = CH_3OH + Na_2CO_3$. Denn er hat unter anderem durch direkte Versuche über die Geschwindigkeit bei dem zuletzt erwähnten Prozess (die Versuche sind jedoch nicht mit dem Methylester, sondern mit dem Äthylester ausgeführt, was indessen in diesem Zusammenhang nicht von Bedeutung ist), gemeint, die Folgerung ziehen zu können, dass in alkalischer Lösung Monoalkylkarbonate praktisch momentan zersetzt werden. Dieses Ergebnis, das mit meinen Resultaten ganz im Widerspruch steht, hat seine Ursache in der von Skrabal angewandten Analysenmethode, die man mit unserer jetzigen Kenntnis über die Zersetzung der Monoalkylkarbonate leicht als nicht richtig erkennen kann. Um das Fortschreiten der Zersetzung des Natriummonomethylkarbonats in alkalischer Lösung zu verfolgen, hat Skrabal die Lösung mit Methylorange als Indikator gegen Säure titriert. Hierbei hat er aber übersehen, dass man bei einer Titration bis zu einer so grossen Azidität nicht allein Natriumhydroxyd und Natriumkarbonat titriert, sondern auch Natriummonomethylkarbonat, das in solcher sauren Lösung praktisch momentan gespalten wird. Man braucht sich deshalb nicht zu wundern, dass Skrabal bei einer Titration unmittelbar nach der Darstellung der Lösung den maximalen Säuretiter erhalten hat. Skrabals Wert der alkalischen Verseifung des ersten Alkyls, 3 bei 25°, des Dimethylkarbonats kann doch noch als ein Ausdruck der Grössenordnung dieser Konstante bei 25° angesehen werden, selbst wenn aus dem soeben erwähnten Grunde eine Korrektion eingeführt werden muss. Bei der Reduktion auf 0° — die Temperatur, bei der meine Versuche über Monomethylkarbonat ausgeführt sind — wird die Geschwindigkeitskonstante wahrscheinlich den Wert von etwa 0·5 erhalten.

Aus den Untersuchungen von Skrabal[1]) und Mitarbeitern über die alkalische Verseifung von Dikarbonsäureestern geht hervor, dass eine gewisse Proportionalität zwischen dem Verhältnis der ersten und zweiten Ionisationskonstanten der Dikarbonsäuren und dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung des ersten und des zweiten Alkyls des Esters besteht. In Analogie hiermit hat man, da die erste Ionisationskonstante (die wahre, nicht die scheinbare) der Kohlensäure $10^{6\cdot 8}$ mal so gross ist als die zweite Grund anzunehmen, dass die Geschwindigkeitskonstante für die alkalische Verseifung von Monomethylkarbonat von der Grössenordnung 10^{-7} ist.

[1]) Sitzungsber. d. Akak. d. Wiss. in Wien IIb (1920).

Zum Schluss möchte ich noch hervorheben, dass **Skrabal** in seiner Arbeit von 1917 die Möglichkeit andeutet — mit oben erwähntem Versuche als Grundlage —, dass bei der Zersetzung des Monomethylkarbonats nicht eine eigentliche Verseifung stattfindet, sondern dass die Zersetzung vielleicht über eine Abspaltung von Kohlendioxyd aus dem Monomethylkarbonat verläuft; die gefundenen Geschwindigkeiten für die Zersetzung von Dimethylkarbonat und Monomethylkarbonat und das Verhältnis dieser Geschwindigkeiten war nämlich bei weitem nicht analog mit dem Verhalten der Ester von Dikarbonsäuren. Es ist also dieselbe Hypothese, zu der ich auf anderem Wege und ohne Kenntnis von **Skrabals** Arbeit gekommen bin, und die ich verifiziert habe.

Die Arbeit wurde im „Chemischen Laboratorium der Königl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule" zu Kopenhagen ausgeführt. Dem Vorstand des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. phil. **Niels Bjerrum**, möchte ich für viele Diskussionen, die mir mannigfache Anregungen gegeben haben, meinen besten Dank aussprechen.

Studien über Monoalkylkarbonate. IV.

Über Lösungen von Kohlendioxyd in wasserfreiem Methyl- und Äthylalkohol und über Monomethyl- und Monoäthylkarbonate in wasserfreien alkoholischen Lösungen und im festen Zustande.

Von

Carl Faurholt.

(Eingegangen am 9. 2. 27.)

Einleitung.

In früheren Arbeiten[1]) habe ich über die Gleichgewichtsverhältnisse und über die Kinetik bei der Bildung und Zersetzung der Monoalkylkarbonate in wässerigen Lösungen berichtet. Untersuchungen über das Verhalten des Kohlendioxyds und der Monomethylkarbonate und Monoäthylkarbonate in wasserfreiem Methylalkohol bzw. Äthylalkohol standen noch aus; in vorliegender Arbeit habe ich versucht diesem Problem näher zu treten, ausserdem werden einige Ergebnisse, welche für die Darstellung von Monomethyl- und Monoäthylkarbonate in festem Zustande Bedeutung haben, mitgeteilt. Das erste Kapitel enthält eine Übersicht der angeschnittenen Probleme und eine allgemeine Darstellung meiner Resultate, in den übrigen Kapiteln erfolgt eine Besprechung des Versuchsmaterials.

Der für die Versuche angewandte Methylalkohol wurde mit metallischem Magnesium entwässert[2]), der Äthylalkohol mit Calciumoxyd getrocknet. Der Methylalkohol war höchstens 0·005 mol., der Äthylalkohol etwa 0·01 mol. mit Bezug auf Wasser.

I. Übersicht über die Probleme und die erhaltenen Resultate.

1. Man muss annehmen, dass das Verhalten von Kohlendioxyd gegenüber Methylalkohol dem Verhalten von Kohlendioxyd gegen Wasser analog ist. Es besteht nur der Unterschied, dass die Säure, Kohlensäure, die in Wasser gebildet wird: $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$, zweibasisch ist, während die Methylkohlensäure, die in Methylalkohol entsteht: $CO_2 + CH_3OH = HCH_3CO_3$, einbasisch ist.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **126**, 72, 85, 211 (1927).

[2]) Niels Bjerrum und László Zechmeister, Ber. **56**, 894 (1923).

Löst man Kohlendioxyd in saurem, neutralem oder alkalischem Methylalkohol, so muss man erwarten, dass ein geringerer oder grösserer Teil des Kohlendioxyds ganz nach dem Aziditätsgrade in Monomethylkarbonat ($CH_3CO_3^- + HCH_3CO_3$) umgewandelt wird. Der Methylalkohol kann mit einer wasserfreien Säure sauer, mit einem Methylat alkalisch gemacht werden. Löst man dagegen umgekehrt z. B. Natriummonomethylkarbonat in Methylalkohol, so muss ein grösserer oder kleinerer Teil des Monomethylkarbonats in Kohlendioxyd umgewandelt werden. Die Mengenverhältnisse zwischen CO_2, HCH_3CO_3 und $CH_3CO_3^-$ in einer Lösung, die sich im Gleichgewicht befindet, variieren selbstverständlich sehr stark mit dem Aziditätsgrade der Lösung.

Die Gleichgewichtsverhältnisse in Methylalkohol würden vollständig klar liegen, wenn man die Gleichgewichtskonstanten in alkoholischer Lösung für die beiden folgenden Prozesse kennen würde:

$$CO_2 + CH_3OH = HCH_3CO_3,$$

$$HCH_3CO_3 = H^+ + CH_3CO_3^-.$$

Man kennt nämlich schon die Ionisationskonstante[1]) des Methylalkohols in wasserfreiem Methylalkohol:

$$K_{CH_3OH} = a_{H^+} \cdot a_{CH_3O^-}.$$

Diese beiden Gleichgewichtskonstanten sind indessen noch nicht bestimmt. Dagegen ist die scheinbare Ionisationskonstante der Monomethylkohlensäure:

$$K_{HCH_3CO_3 + CO_2} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3CO_3^-}}{a_{HCH_3CO_3} + a_{CO_2}},$$

die der scheinbaren ersten Ionisationskonstante der Kohlensäure ($= 10^{-6.52}$) in wässeriger Lösung:

$$K_{H_2CO_3 + CO_2} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3} + a_{CO_2}}$$

analog ist, mit Hilfe der Ionisationskonstante des Methylalkohols ($= 10^{-17.0}$) und der Gleichgewichtskonstante ($= 10^{-6.3}$) für den Prozess „$CH_3CO_3^- = CH_3O^- + CO_2$" zu $10^{-10.7}$ bei 18° berechnet worden.

Um uns ein vollständiges und mit Hinblick auf die quantitative Seite ein einigermassen wahrscheinliches Bild der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen CO_2, HCH_3CO_3 und $CH_3CO_3^-$ bilden zu können, wollen wir annehmen, dass die wahre Ionisationskonstante der Monomethylkohlensäure ebenso wie die Ionisationskonstante der Essigsäure[2])

---

[1]) Niels Bjerrum, Augusta Unmack und László Zechmeister, Det kgl. danske Videnskabernes Selskabs matematisk-fysiske Meddelelser 5, 11 (1924).

[2]) Niels Bjerrum, Augusta Unmack und László Zechmeister loc. cit.

in Methylalkohol 10^5 mal so klein als in Wasser ist. Man erhält dann für wasserfreie, alkoholische Lösungen

$$K_{HCH_3CO_3} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3CO_3^-}}{a_{HCH_3CO_3}} = 10^{-8 \cdot 7},$$

und in Verbindung mit der scheinbaren Ionisationskonstante der Monomethylkohlensäure ergibt sich

$$\frac{a_{HCH_3CO_3}}{a_{CO_2}} = 10^{-2}.$$

Was unsere Kenntnis der wasserfreien, alkoholischen Kohlendioxydlösungen betrifft, so befinden wir uns also erst in dem Stadium, das wir für wässerige Kohlendioxydlösungen erreicht hatten, bevor die neueren Untersuchungen uns zwischen CO_2-Molekülen und H_2CO_3-Molekülen in wässeriger Lösung analytisch zu unterscheiden lehrten.

2. Die Gleichgewichtskonstante, $K_{CO_2 \cdot CH_3O^-}$, des oben erwähnten Prozesses „$CO_2 + CH_3O^- = CH_3CO_3^-$“ ist durch eine elektrometrische Messung der Methylationenkonzentration in einer Lösung von Natriummonomethylkarbonat von bekannter Konzentration und mit bekannter Kohlendioxydkonzentration bestimmt worden.

Mit Monoäthylkarbonat gelöst in Äthylalkohol sind analoge Messungen vorgenommen worden.

3. Die Kinetik bei der Reaktion „Kohlendioxyd ⇄ Monomethylkarbonat“ in wasserfreiem Methylalkohol ist noch nicht untersucht worden; man weiss bloss, dass sie sehr schnell verläuft, denn beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine Methylatlösung findet eine sofortige Bildung von Monomethylkarbonat statt. In alkalischer Lösung verläuft die Umwandlung wahrscheinlich nach dem Prozess

$$CO_2 + CH_3O^- = CH_3CO_3^-$$

und in saurer Lösung nach dem Prozess

$$CO_2 + CH_3OH = HCH_3CO_3$$

in Analogie mit den Verhältnissen in wässerigen Lösungen von Methylalkohol.

4. Es ist versucht worden Messungen der Kohlendioxydtension über festem Natriummonoäthylkarbonat auszuführen. Der Versuch ergab, dass Kohlendioxyd ausserordentlich fest gebunden ist. Das Salz konnte, ohne eine Gasentwicklung zu verursachen, bis auf ungefähr 200° erhitzt werden; bei etwa 200° setzte erst eine schwache Gasentwicklung ein, und das gebildete Gas war nicht einmal Kohlendioxyd, sondern Äthylen.

Dieses Ergebnis zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Kohlendioxydtension bei gewöhnlicher Temperatur, die sich mit Hilfe von

$$p_{CO_2} = \frac{L_{NaC_2H_5CO_3}}{L_{C_2H_5ONa} \cdot K_{CO_2 \cdot C_2H_5O^-}}$$

zu einem Wert von der Grössenordnung 10^{-13} Atm. schätzen lässt. In dieser Formel bedeutet $L_{NaC_2H_5CO_3}$ und $L_{C_2H_5ONa}$ das Löslichkeitsprodukt in äthylalkoholischer Lösung von Natriummonoäthylkarbonat bzw. von kristallalkoholfreiem Natriumäthylat; $K_{CO_2 \cdot C_2H_5O^-}$ ist die Gleichgewichtskonstante des Prozesses „$CO_2 + C_2H_5O^- = C_2H_5CO_3^-$" in Äthylalkohol.

5. Einzelheiten der Darstellung von Monomethyl- und Monoäthylkarbonate in festem Zustande nach der Dumas-Peligotschen[1]) Methode (Einleiten von Kohlendioxyd in alkoholischen Lösungen von Methylaten und Äthylaten) werden angegeben und besprochen.

II. Die Darstellung von festen Monoalkylkarbonaten.

Das Natriummonomethylkarbonat wurde dargestellt durch Sättigen einer Lösung von metallischem Natrium in wasserfreiem Methylalkohol, also einer Methylatlösung, mit trockenem Kohlendioxyd. Es scheidet sich hierbei Natriummonomethylkarbonat, das in Methylalkohol schwer löslich ist, in reichlichen Mengen ab. Die Fällung wurde abzentrifugiert und darauf bei gewöhnlicher Temperatur in folgender Weise getrocknet. Nach dem Dekantieren des Methylalkohols wurde die beim Zentrifugieren benutzte Flasche, in der die Fällung verblieb, mit einer Flasche, die Schwefelsäure enthielt, und diese wiederum mit einer Sprengelluftpumpe verbunden. Bei einem Vakuum von einigen Zentimetern Quecksilberdruck ging in kurzer Zeit der Alkohol in die Schwefelsäure über. Die Darstellung verlief unter möglichst gutem Ausschluss von Feuchtigkeit, und das unter diesen Bedingungen erhaltene Monomethylkarbonat enthielt kein oder höchstens Spuren von Karbonat. Es konnte in einem Schwefelsäureexsikkator ohne sich zu verändern aufbewahrt werden.

Die Darstellung von Natrium- und Kaliummonoäthylkarbonat wurde in ähnlicher Weise ausgeführt. Da bei der Sättigung einer etwa 0·5 mol. Kaliummethylatlösung mit Kohlendioxyd keine Fällung entsteht, wurde Kaliummonomethylkarbonat durch Eindampfen der Lösung zur Trockne dargestellt.

Über die missglückte Darstellung von Magnesiummonomethylkarbonat siehe S. 233.

[1]) Lieb. Ann. **35**, 281 (1840).

III. Über die Gleichgewichtsverhältnisse der Prozesse „$CH_3O^- + CO_2 = CH_3CO_3^-$" und „$C_2H_5O^- + CO_2 = C_2H_5CO_3^-$" und über die Kohlendioxydtensionen von Monoalkylkarbonaten in alkoholischen Lösungen.

1. In einer Lösung von Monomethylkarbonat findet eine teilweise Dissoziation in Kohlendioxyd und Methylationen statt:

$$CH_3CO_3^- = CH_3O^- + CO_2.$$

Die Gleichgewichtskonstante dieses Prozesses bei etwa 18° ist durch elektrometrische Messung der Methylationenkonzentration in einer Natriummonomethylkarbonatlösung von bekannter Stärke und mit bekannter Kohlendioxydtension — und deshalb mit bekannter Kohlendioxydkonzentration, da der Löslichkeitskoeffizient bekannt ist — bestimmt worden. Die Bestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt.

Zuerst wurde eine 0·124 mol. Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol und zwecks Wiederholung des Versuches ausserdem eine Lösung, die nur 0·041 mol. war, dargestellt. Da Natriummethylat[1] als vollständig ionisiert betrachtet werden kann, ist $c_{CH_3O^-}$ also gleich 0·124 bzw. 0·041. Die Lösungen wurden darauf in ein Wasserstoffelektrodengefäss gebracht und mit Wasserstoff gesättigt. Der Spannungsunterschied π_{H_2} zwischen dieser Elektrode und einer wässerigen 0·1 norm. Kalomelelektrode, mit einer wässerigen 3·5 norm. Kaliumchloridlösung als Zwischenflüssigkeit, betrug 1·107 bzw. 1·083 Volt; diese Werte sind für das Diffusionspotential nicht korrigiert.

Die Lösungen wurden darauf mit Wasserstoff, der etwa 5% Kohlendioxyd enthielt, gesättigt; hierdurch werden fast alle Methylationen in Monomethylkarbonationen übergeführt; es bleiben jedoch Spuren von Methylationen zurück. Der Spannungsunterschied $\pi_{H_2+CO_2}$ war, nach Reduktion des Wasserstoffdruckes auf 760 mm, 0·856 bzw. 0·839 Volt. $\pi_{H_2} - \pi_{H_2+CO_2}$ beträgt also 0·251 bzw. 0·244, Mittelwert 0·248 Volt.

Das Verhältnis zwischen der Methylationenkonzentration in der ursprünglichen Natriummethylatlösung und in der Monomethylkarbonatlösung lässt sich aus der Gleichung

$$\pi_{H_2} - \pi_{H_2+CO_2} = 0{\cdot}0577 \cdot \log \frac{c'_{CH_3O^-} \cdot f}{c''_{CH_3O^-} \cdot f}$$

berechnen. Die Aktivitätskoeffizienten fallen in dieser Gleichung fort, da die Lösungen vor und nach der Sättigung mit kohlendioxydhaltigem Wasserstoff dieselbe Elektrolytnormalität haben. Bei der Berechnung erhält man:

[1] Niels Bjerrum, Augusta Unmack und László Zechmeister l. c.

$$\frac{c'_{CH_3O^-}}{c''_{CH_3O^-}} = 10^{+4\cdot3}.$$

Praktisch genommen sind also alle Methylationen in Monomethylkarbonationen umgewandelt worden; man kann daher $c_{CH_3CO_3^-}$ in der Monomethylkarbonatlösung gleich $c_{CH_3O^-}$ in der ursprünglichen Methylatlösung setzen. Wenn $c_{CH_3O^-}$ in der ursprünglichen Methylatlösung mit a bezeichnet wird, so ergibt sich für die Monomethylkarbonatlösung:

$$c_{CH_3CO_3^-} = a$$
$$c_{CH_3O^-} = a \cdot 10^{-4\cdot3},$$
$$\text{und } p_{CO_2} = 0\cdot05 \text{ Atmosphären.}$$

Die Gleichgewichtskonstante für den Prozess „$CO_2 + CH_3O^- = CH_3CO_3^-$“ wird also

$$K_{CO_2 \cdot CH_3O^-} = \frac{c_{CH_3CO_3^-} \cdot f}{p_{CO_2} \cdot c_{CH_3O^-} \cdot f} = 10^{+5\cdot6},$$

wenn der Kohlendioxyddruck in Atmosphären angegeben wird. Die Aktivitätskoeffizienten heben sich auf. Wenn die Konzentration des gelösten Kohlendioxyds in Molen angegeben wird, erhält man, da der Absorbtionskoeffizient des Kohlendioxyds bei 18° 4·36 ist:

$$K_{CO_2 \cdot CH_3O^-} = \frac{c_{CH_3CO_3^-} \cdot f}{c_{CO_2} \cdot c_{CH_3O^-} \cdot f} = 10^{+4\cdot3} \cdot \frac{22\cdot4}{0\cdot05 \cdot 4\cdot36} = 10^{+6\cdot3}.$$

Bei den soeben erwähnten Messungen wurde der Wasserstoff und das Kohlendioxyd sorgfältig getrocknet. Es wurde ebenfalls für den Ausschluss der Luftfeuchtigkeit Sorge getragen. Der angewandte kohlendioxydhaltige Wasserstoff wurde in einem Spirometer durch Mischen bekannter Volumen Wasserstoff und Kohlendioxyd dargestellt. Da das Wasser im Spirometer etwas vom Kohlendioxyd aufgenommen haben kann, und da eine Analyse des Gasgemisches nicht ausgeführt worden ist, kann ein absolut genauer Wert für den Kohlendioxydgehalt nicht angegeben werden, doch ist der Prozentgehalt an Kohlendioxyd etwa 5 gewesen.

2. Mit einer Lösung von Kaliumäthylat in Äthylalkohol sind analoge Versuche ausgeführt worden. $K_{CO_2 \cdot C_2H_5O^-}$ wurde gefunden zu $10^{+6\cdot4}$, wenn das Kohlendioxyd in Atmosphären angegeben wird, und zu $10^{+7\cdot3}$, wenn man mit der Molarität des gelösten Kohlendioxyds rechnet.

3. In einer reinen Natriummonomethylkarbonatlösung müssen die Konzentrationen von Kohlendioxyd und Methylationen gleich gross sein; für die Kohlendioxydkonzentration ergibt sich daher folgender Ausdruck:

$$c_{CO_2} = \sqrt{\frac{c_{CH_3CO_3^-}}{K_{CO_2 \cdot CH_3O^-}}} = 10^{-3.15} \sqrt{c_{CH_3CO_3^-}}$$

und für die Kohlendioxydtension folgende Gleichung:

$$p_{CO_2} = \frac{22.4}{4.36} \cdot c_{CO_2} = 10^{-2.45} \sqrt{c_{CH_3CO_3^-}}.$$

In 1 mol. Lösung würde die Kohlendioxydkonzentration 0.0007 mol. und die Kohlendioxydtension etwa $^1/_{300}$ Atm. betragen; da eine bei 18° gesättigte Lösung von Natriummonomethylkarbonat nur 0.18 mol. ist, so wird die Kohlendioxydkonzentration 0.0003 und die Kohlendioxydtension nur $^1/_{700}$ Atm. betragen.

Eine 0.18 mol. methylalkoholische Lösung von Natriummonomethylkarbonat lässt sich also im Vakuum zur Trockne eindampfen, ohne dass nennenswerte Mengen von Kohlendioxyd fortgehen, und man versteht jetzt, dass die oben erwähnte Darstellungsweise des festen Salzes ein praktisch methylatfreies Präparat liefert. Sollte trotz allem beim Eindampfen freies Kohlendioxyd gebildet werden, so würde die Methylatkonzentration steigen, was ein Sinken der Kohlendioxydtension zur Folge haben würde. Sollte nach und nach soviel Kohlendioxyd aus der Lösung entfernt werden, bis für jedes Mol Monomethylkarbonat $^1/_{100}$ Mol Methylat vorhanden wäre, so würde die Kohlendioxydkonzentration auf 0.00005 mol. und die Kohlendioxydtension auf ein $^1/_{4000}$ Atm., d. h. 0.2 mm *Hg* Druck, fallen.

Die Kohlendioxydtension über Lösungen von Kaliummonomethylkarbonat in Methylalkohol und über Lösungen von Natrium- oder Kaliummonoäthylkarbonat in Äthylalkohol müssen von derselben Grössenordnung sein. Dagegen hat man Grund aus folgenden Versuchen zu schliessen, dass die Kohlendioxydtension einer Magnesiummonomethylkarbonatlösung bedeutend grösser ist. Eine 0.6 mol. Lösung von Magnesiummethylat in Methylalkohol wurde mit Kohlendioxyd gesättigt; der Überschuss an Kohlendioxyd und an Alkohol wurde darauf in der bei der Darstellung von Kalium- oder Natriummonomethylkarbonat beschriebenen Weise abdestilliert. Trotzdem im Methylalkohol nur 450 cm³ Kohlendioxyd gelöst sein konnten, wurde aus der Lösung durch Evakuieren 1250 cm³ entfernt. Die restierenden 800 cm³ müssen von einer teilweisen Spaltung des Monomethylkarbonats in Methylat und Kohlendioxyd stammen. Es entsprechen 800 cm³ Kohlendioxyd bei der in Arbeit genommenen Menge Magnesium einer Zersetzung von einem Drittel des Monomethylkarbonats. Dieser Unterschied zwischen Magnesiummonomethylkarbonat und den oben erwähnten

Monoalkylkarbonaten lässt sich nicht allein dadurch erklären, dass Magnesiummonomethylkarbonat überaus leicht löslich ist oder jedenfalls selbst in grossen Konzentrationen in Lösung verbleiben kann — beim Einengen halten sich die Lösungen klar, erstarren zuletzt aber zu einer klaren glasartigen Masse, die erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure trocken wird —, sondern der Unterschied beruht wohl grösstenteils darauf, dass Magnesiummethylat nicht vollständig ionisiert ist[1]), und die Salze aus diesem Grunde ziemlich stark alkoholysiert sind:

$$CH_3CO_3^- + Mg^{++} + CH_3OH = (CH_3O)Mg^+ + \overbrace{HCH_3CO_3}^{CH_3OH + CO_2}$$

IV. Die scheinbare Ionisationskonstante der Monoalkylkohlensäuren in alkoholischen Lösungen.

Bei der Addition der Gleichungen

$$CH_3OH = CH_3O^- + H^+,$$
$$CO_2 + CH_3O^- = CH_3CO_3^-,$$

denen die Gleichgewichtskonstanten K_{CH_3OH} $(= 10^{-17 \cdot 0})$ und $K_{CO_2 \cdot CH_3O^-}$ $(= 10^{+6 \cdot 3})$ entsprechen, erhält man die Gleichung für den Prozess

$$CO_2 + CH_3OH = CH_3CO_3^- + H^+;$$

diesem Prozess entspricht

$$K_{HCH_3CO_3 + CO_2} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3CO_3^-}}{a_{CO_2} + a_{HCH_3CO_3}} = 10^{-10 \cdot 7}.$$

Analog erhält man mit Hilfe von $K_{C_2H_5OH}$ $(= 10^{-19 \cdot 6})$[2]) und $K_{CO_2 \cdot C_2H_5O^-}$ $(= 10^{+7 \cdot 3})$ $K_{HC_2H_5CO_3 + CO_2} = 10^{-12 \cdot 3}$.

Die scheinbare Ionisationskonstante der Säure, Kohlensäure ($K = 10^{-6 \cdot 52}$ bei 18°), die sich beim Auflösen von Kohlendioxyd in Wasser bildet, ist also $10^{+4 \cdot 2}$ mal so gross als die scheinbare Konstante jener Säure, Monomethylkohlensäure, die beim Auflösen von Kohlendioxyd in wasserfreiem Methylalkohol entsteht, und $10^{+5 \cdot 8}$ mal so gross als die scheinbare Konstante der bei der Lösung von Kohlendioxyd in wasserfreiem Äthylalkohol sich bildenden Säure, Monoäthylkohlensäure.

V. Über die Kohlendioxydtension von festen Monoalkylkarbonaten.

Bei der Durchsicht der Literatur über die Darstellung von Monoalkylkarbonaten erhält man den Eindruck, dass Monoalkylkarbonate einen ziemlich grossen Kohlendioxyddruck ausüben und sich daher

---

1) Privatmitteilung von Niels Bjerrum.

2) Hildebrand und Danner: Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2824, 2832 (1922); Erik Larsson: Dissertation, Lund 1924.

beim Aufbewahren allmählich zersetzen. Einer von den ersten von mir ausgeführten Versuchen ging deshalb darauf hinaus, über dieses Verhalten Klarheit zu schaffen.

An den Hals eines 100 cm³ grossen Kolbens wurde ein langes, knieförmig gebogenes Rohr angeschmolzen, das als Steigrohr eines Quecksilbermanometers dienen sollte und das oben mit einem Glashahn versehen war. In diesem Kolben wurde durch Hineinwerfen von 0·5 g Natrium in etwas Äthylalkohol eine Lösung von Natriumäthylat hergestellt, worauf der Hals des Kolbens zugeschmolzen wurde. Man liess nunmehr die Lösung soviel Kohlendioxyd aufnehmen, bis dass die Hälfte des Äthylats in Monoäthylkarbonat umgewandelt war; hierauf wurde der Alkohol im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur in konzentrierte Schwefelsäure überdestilliert, bis das Präparat vollständig trocken war. Der Apparat wurde darauf vollständig evakuiert. Es zeigte sich nun, dass man diese Mischung von gleichen Molekülen Natriummonoäthylkarbonat und Natriumäthylat bis zu etwa 200° erhitzen musste, ehe überhaupt eine Gasentwicklung mit einigermassen messbarer Geschwindigkeit eintrat. Bei etwa 200° entwickelten sich im Laufe von 10 Stunden etwa 50 cm³ Gas, in dem aber kein Kohlendioxyd nachzuweisen war. Das entwickelte Gas erwies sich als Äthylen. Kohlendioxyd ist also sehr fest an Natriumäthylat gebunden.

Wenn man die notwendigen Daten besitzt, kann man auf verschiedenen Wegen den Kohlendioxyddruck, der mit einer Mischung von einem Alkoholat und dem entsprechenden Monoalkylkarbonat im Gleichgewicht steht, berechnen. Der eine Weg der Berechnung nimmt die Hilfe der Nernstschen Gleichung in Anspruch. Es ist nur notwendig, die Wärmetönung des Prozesses zu kennen:

$$\text{Monoalkylkarbonat}_{\text{fest}} = \text{Alkoholat}_{\text{fest}} + \text{Kohlendioxyd}_{\text{Gas}}.$$

Die Wärmetönung dieses Prozesses ist indessen nicht bekannt und lässt sich auch nicht aus den in der Literatur vorliegenden, mangelhaften Daten berechnen.

Die andere Möglichkeit ist, die Kohlendioxydtension einer Lösung, die sowohl mit Monoalkylkarbonat als auch mit Alkoholat (ohne Kristallalkohol) gesättigt ist, d. h. im Gleichgewicht mit den beiden festen Stoffen steht, zu bestimmen.

Als Beispiel sei Natriummonoäthylkarbonat gewählt. Um die Kohlendioxydtension eines solchen Systems zu berechnen, hat man

$$c_{Na^+} \cdot f \cdot c_{C_2H_5CO_3^-} \cdot f = L_{NaC_2H_5CO_3}$$

$$c_{Na^+} \cdot f \cdot c_{C_2H_5O^-} \cdot f = L_{C_2H_5ONa}$$

$$c_{C_2H_5CO_3^-} \cdot f = K_{CO_2 \cdot C_2H_5O^-} \cdot c_{C_2H_5O^-} \cdot f \cdot p_{CO_2}.$$

Beim Umformen dieser drei Gleichungen erhält man:

$$p_{CO_2} = \frac{L_{NaC_2H_5CO_3}}{L_{C_2H_5ONa} \cdot K_{CO_2 \cdot C_2H_5O^-}}.$$

$K_{CO_2 \cdot C_2H_5O^-}$ ist gleich $10^{+6 \cdot 4}$. Ich habe gefunden, dass die Löslichkeit von Natriummonoäthylkarbonat bei 18° 0·02 Mol pro Liter ist, d. h. dass $L_{NaC_2H_5CO_3}$ gleich $4 \cdot 10^{-4} \cdot f^2$ ist. Dagegen kennen wir nicht die Löslichkeit von alkoholfreiem Natriumäthylat, und wir können daher die Grösse von $L_{C_2H_5ONa}$ nicht genau berechnen. Aber auf Umwegen ist es möglich, die Grössenordnung zu bestimmen. Bei Herstellung von Natriumäthylatlösungen habe ich beobachtet, dass die Löslichkeit des kristallalkoholhaltigen Natriumäthylats bei 18° in der Nähe von 3 liegt; das Löslichkeitsprodukt muss also etwa $9 \cdot f^2$ sein. Da das alkoholhaltige Äthylat bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist, muss es schwerer löslich sein als das alkoholfreie, und das Löslichkeitsprodukt des letztgenannten Äthylats, $L_{C_2H_5ONa}$, muss daher grösser sein als $9 \cdot f^2$. Dass zudem $L_{C_2H_5ONa}$ bedeutend grösser sein muss, ist bei Berücksichtigung der Arbeit des Prozesses

$$C_2H_5ONa_{\text{fest}} + 2\,C_2H_5OH_{\text{Gas}} \rightleftarrows C_2H_5ONa,\ 2\,C_2H_5OH_{\text{fest}},$$

und aus folgenden Überlegungen als wahrscheinlich zu betrachten.

Der Prozess kann in der Weise vor sich gehen, dass man 1 Mol alkoholfreies Äthylat in seiner gesättigten Lösung auflöst und darauf in eine gesättigte Lösung des alkoholhaltigen Äthylats überführt, worauf man 1 Mol alkoholhaltiges Äthylat sich abscheiden lässt. Die hierbei zu gewinnende Arbeit ist:

$$2\,RT \ln \frac{c_{C_2H_5ONa}}{c_{C_2H_5ONa,\ 2\,C_2H_5OH}}.$$

Zähler und Nenner des Bruches geben die Konzentrationen an Äthylat in den beiden gesättigten Lösungen an. Da das Äthylat in zwei Ionen zerfällt, tritt der Faktor 2 hinzu.

Der Prozess kann indessen auch ausgeführt werden, indem man 2 Mol Alkohol verdampfen lässt, worauf man die Alkoholdämpfe sich ausdehnen lässt, bis sie den Druck besitzen, der über dem Alkoholatsystem „Alkoholfreies Äthylat + alkoholhaltiges Äthylat" herrscht; nun endlich lässt man die 2 Mol Alkohol sich mit dem Äthylat verbinden. Es kann bei diesem Prozess die Arbeit gewonnen werden:

$$2\,RT \ln \frac{p_{\text{Äthylalkohol}}}{p_{\text{Äthylat}}}.$$

In dieser Formel ist $p_{\text{Äthylalkohol}}$ der Dampfdruck des reinen Äthylalkohols und $p_{\text{Äthylat}}$ der Gleichgewichtsdruck über dem Äthylatsystem.

Aus diesen beiden Ausdrücken für die Arbeit, die, wohlgemerkt nur für Lösungen, die genau den Gasgesetzen gehorchen, gelten, erhält man:

$$\frac{c_{C_2H_5ONa}}{c_{C_2H_5ONa,\, 2C_2H_5OH}} = \frac{p_{\text{Äthylalkohol}}}{p_{\text{Äthylat}}}.$$

Bei der Bestimmung der Alkoholtension über einem Gemisch von alkoholhaltigem und alkoholfreiem Natriumäthylat habe ich gefunden, dass die Tension dieses Gemisches etwa 10mal kleiner als die des reinen Alkohols ist; das Löslichkeitsprodukt des alkoholfreien Äthylats, $L_{C_2H_5ONa}$, muss also etwa 10^2 mal so gross sein als das des alkoholhaltigen, das, wenn man die Aktivitätskoeffizienten nicht mit in Betracht ziehen, gleich etwa 9 ist.

Der auf S. 236 gefundene Ausdruck für die Kohlendioxydtension über dem System „Natriummonoäthylkarbonat + alkoholfreiem Natriumäthylat“ ergibt, dass die Kohlendioxydtension bei 18° etwa 10^{-13} Atm. ist. Die theoretischen Überlegungen wie die direkten Versuche zeigen also, dass das Kohlendioxyd äusserst fest an Natriummonoäthylkarbonat gebunden ist.

Die Kohlendioxydtension über festem Kaliummonoäthylkarbonat, dessen Löslichkeit bei 18° ich zu 0·067 Mol pro Liter gefunden habe, muss von ähnlicher Grössenordnung sein. Dagegen ist die Kohlendioxydtension über Natriummonomethylkarbonat möglicherweise etwas grösser, denn $K_{CO_2 \cdot CH_3O^-}$ ist etwas kleiner, nämlich $10^{+5 \cdot 6}$, und die Löslichkeit von Natriummonomethylkarbonat etwas grösser, nämlich 0·18 Mol pro Liter. Die Tension beim Kaliummonomethylkarbonat ist wahrscheinlich ebenfalls klein, selbst wenn die Löslichkeit dieser Verbindung auch grösser ist (eine 0·5 mol. Lösung gab bei mehrtägigem Stehen keine Fällung, Übersättigungserscheinungen sind wohl ausgeschlossen).

Diese Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Königl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule zu Kopenhagen ausgeführt. Dem Vorstand des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. phil. Niels Bjerrum, möchte ich für viele Diskussionen, die mir mannigfache Anregungen gegeben haben, meinen besten Dank aussprechen.

Adsorptions- und Diffusionserscheinungen im elektrischen Felde.

Theoretische Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit

von J. Gicklhorn, R. Fürth und O. Blüh[1]).

Von

Reinhold Fürth.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 2. 27.)

In Gemeinschaft mit J. Gicklhorn und O. Blüh[1]) hat der Verfasser vor einiger Zeit einige experimentelle Resultate über elektrische Beeinflussung der Adsorption gelöster Stoffe und Gase an festen Körpern veröffentlicht, die an einer vom Verfasser angegebenen[2]) Anordnung erhalten worden waren. Seit Veröffentlichung dieser Arbeiten ist es einerseits durch eine experimentelle Untersuchung von O. Blüh[3]), andererseits durch eine theoretische Arbeit des Verfassers[4]) möglich geworden, die dortselbst besprochenen Versuche an Elektrolytlösungen zwanglos zu deuten. Da diese Versuche hiermit zu einem gewissen Abschluss gediehen sind, sei es gestattet, an dieser Stelle nochmals auf sie zurückzukommen und in knappen Zügen die nunmehr gewonnene Anschauung zu skizzieren und dabei einige Unklarheiten der ersten Arbeit (A) richtig zu stellen. Die Versuche an Nichtelektrolyten in Lösung und an Gasen werden derzeit von verschiedenen Seiten weiter bearbeitet.

Wie bereits loc. cit. A 345 erwähnt wurde, war es der leitende Gedanke bei der Ausarbeitung meiner Methode, einen direkten Modellversuch für die elektrische (polare) Adsorption gelöster Stoffe an feste Körper zur Verfügung zu haben, vor allem im Hinblick auf die Kellersche Theorie der histologischen Färbungen[5]). Es galt also, den

---

1) Gicklhorn, Fürth und Blüh, Zeitschr. f. physik. Chemie **123**, 344 (1926) (im folgenden als loc. cit. A bezeichnet).

2) R. Fürth, Kolloidzeitschr. **37**, 200 (1925).

3) Physik. Zeitschr. **28**, 16 (1927) (im folgenden als loc. cit. B bezeichnet).

4) R. Fürth, Physik. Zeitschr. **27**, 692 (1926) (im folgenden als loc. cit. C bezeichnet).

5) Vgl. unter anderem R. Keller, Die Elektrizität in der Zelle, **1925**.

Feldzustand an der Grenzfläche zwischen Adsorbens und Lösung makroskopisch möglichst getreu, wenn auch roh, nachzubilden. Dieser Feldzustand ist bekanntlich so beschaffen, dass sich an der Grenzfläche eine elektrische Doppelschicht ausbildet und daher die elektrische Feldstärke von der Grenzfläche ins Innere der Flüssigkeit gerechnet von hohen Werten sehr rasch abnimmt und im weitaus grössten Teil der Flüssigkeit verschwindend klein ist.

Untersucht man nun bei unserer Anordnung den Feldverlauf in der Nähe der Tauchzone, dem schmalen Gebiet um die Eintauchstellen der Elektroden in die Flüssigkeit, wie es Herr Blüh (loc. cit. B) mit Hilfe von Platinsonden und einem elektrostatischen Messinstrument durchgeführt hat, so findet man auch hier in der Tauchzone die grösste Feldstärke, die ins Innere der Flüssigkeit hin sehr rasch, gegen die Metallklemmen in den Elektroden hin allmählich abnimmt. Im Innern der Flüssigkeit ist die Feldstärke wieder verschwindend klein. Dieser Feldverlauf unterscheidet sich wie man sieht sehr wesentlich von dem Feldverlauf bei den gewöhnlichen Anordnungen zur Untersuchung der Elektrolyse mit Verwendung von Metallelektroden, da dort, gerade umgekehrt, innerhalb der Elektroden das Feld verschwindend klein gegen das Feld in der Flüssigkeit ist[1]. Wir dürfen daher auch nicht überrascht sein, wenn bei unserer Anordnung Erscheinungen auftreten, die auf den ersten Blick mit den wohlfundierten elektrochemischen Grundphänomenen in Widerspruch zu sein scheinen, sich jedoch, wie im folgenden gezeigt wird, völlig zwanglos gemäss den geänderten Versuchsbedingungen deuten lassen.

Will man mit der Apparatur als Modellversuch die polare Adsorption studieren, so muss man, wie es bei den in A beschriebenen Versuchen stets geschehen ist, so vorgehen, dass man die Elektroden in geladenem Zustand in die Flüssigkeit eintaucht und die Anreicherung der geladenen Partikel in den beiden Tauchzonen unmittelbar nach dem Eintauchen (praktisch nach einer Zeit von 1 bis 2 Minuten maximal) nach dem Herausziehen untersucht. Es ist zu beachten, dass der Prozess weder eine Elektrolyse noch eine Kataphorese im üblichen

[1] Von autoritativer Seite darauf aufmerksam gemacht, dass bei unserer Anordnung richtiger die Metallklemmen und nicht die Halbleiter als „Elektroden" zu bezeichnen wären, glaube ich doch an dieser Bezeichnung festhalten zu sollen, die nach dem üblichen Sprachgebrauch die in den Elektrolyten eintauchenden Stromzuführungen als Elektroden bezeichnet, obzwar es sich hier nicht um Leiter erster, sondern zweiter Klasse handelt. Spricht man doch auch ganz allgemein von umkehrbaren und unpolarisierbaren Elektroden, Systemen, die ebenfalls nicht durchwegs aus Metallen bestehen.

Sinne des Wortes ist, da weder eine Entladung der Ionen in der Tauchzone, noch eine Wanderung der geladenen Partikel in der Flüssigkeit in Frage kommt, vielmehr ein Zusammenwirken von elektrischer Feldwirkung und Diffusion, wie bereits in A vermutet worden war und es sich im Titel dieser Arbeit ausspricht.

Dehnt man den Versuch über längere Zeiten aus, so erfüllen die eingedrungenen Ionen die Elektroden ganz, die Versuchsbedingungen haben sich dann völlig geändert, wir haben jetzt eine gewöhnliche Elektrolyse in einem Kapillarsystem, d. h. bei hoher Spannung und Stromdichte vor uns. Dieser Vorgang, von Keller als „Hochspannungskataphorese“ bezeichnet, hat ebenfalls als Modellversuch für physiologische Erscheinungen, nämlich den Stofftransport im Organismus, eine gewisse Bedeutung; er wurde unter anderem in neuester Zeit von Herrn Z. Stary[1]) in Prag quantitativ durch Überführungsmessungen verfolgt.

Wie man sieht, ist es notwendig, diese beiden Gruppen von Erscheinungen wohl auseinanderzuhalten, da sie im allgemeinen keineswegs miteinander übereinstimmen werden. Nur in besonderen Fällen z. B. den Lösungen hochmolekularer Elektrolyte, besonders der Farbstoffe, haben wir zwischen beiden Erscheinungsgruppen qualitative Übereinstimmung, wie ich in einer gleichzeitig in der Kolloidzeitschrift erscheinenden Arbeit näher ausgeführt habe. Leider ist es uns in unserer ersten Veröffentlichung (A) nicht immer gelungen, diese Unterscheidung sauber genug durchzuführen, woher manche Ungenauigkeit der Versuchsbeschreibung rühren mag.

Wie bereits erwähnt, habe ich versucht (C), den Mechanismus der Anreicherung der Ionen durch Zusammenwirkung von elektrischer Feldkraft und Diffusion mathematisch zu verfolgen; ohne auf die Einzelheiten dieser Betrachtung hier näher einzugehen, für die das Original herangezogen werden möge, soll hier die wesentlichste Schlussfolgerung mitgeteilt werden: Die Anreicherung erfolgt stets so, dass gegen die eine Elektrode beide Ionensorten des Elektrolyten gemeinsam und zwar mit scharfer oberer Grenze vorrücken, dass jedoch am anderen Pol eine teilweise Trennung der Ionenarten auftritt, derart, dass die normalerweise gegen diesen Pol wandernden Ionen in der Elektrode vorauslaufen und zwar mit nach oben allmählich geringer werdender Dichte, die anderen Ionen zurückbleiben und, je nach der Konzentration der Lösung entweder gar nicht, oder doch nur sehr wenig in die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **126**, 173 (1927).

Elektrode eindringen. Die Polarität desjenigen Poles, an den beide Ionensorten gemeinsam adsorbiert werden bestimmt sich aus der Regel, dass das Ion mit der kleineren Beweglichkeit zu diesem Pol durch das elektrische Feld hingezogen wird. Hat also das Anion die grössere Beweglichkeit so erfolgt gemeinsame Adsorption an der Kathode, teilweise Trennung und Vorauslaufen des Anions an der Anode. Umgekehrt ist die Erscheinung, wenn das Kation die grössere Beweglichkeit besitzt.

Bezüglich der Menge gemeinsam adsorbierter Substanz folgt aus der Theorie die zweite Regel, dass bei Adsorption an der Kathode die Anreicherung beider Ionensorten um so grösser ist, je höher die Wertigkeit des Kations gegenüber der des Anions ist und umgekehrt bei Adsorption an der Anode.

Vergleicht man die obigen theoretischen Folgerungen mit den experimentellen Ergebnissen, die im Abschnitt 2 von A mitgeteilt sind, so findet man in der Tat durchgängige Übereinstimmung. Wir finden gemeinsame Adsorption beider Ionensorten an der Kathode bei allen Salzen, deren Anion beweglicher ist als ihr Kation z. B. KCl, KJ, $NaCl$, NaJ, $BaCl_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$, $CuSO_4$, $FeSO_4$ und Adsorption an der Anode, wo das Kation die grössere Beweglichkeit hat, z. B. $KMnO_4$. Wir sehen, dass bei Salzen der ersteren Type, z. B. beim $NaCl$ das Cl gegen die Kathode hin mit scharfer Grenze, gegen die Anode hin mit diffuser Grenze vorrückt und dieselbe im Gegensatz zur Kathode mit geringer Konzentration rasch bis an die Klemme erfüllt (Fig. 2 der zitierten Abhandlung).

Der Theorie zu widersprechen scheinen zunächst die Versuche an Säuren und Basen, die gezeigt haben, dass Säuren an der Kathode, Basen an der Anode angereichert werden[1]) während unsere Theorie das Gegenteil vermuten lassen würde, da die Beweglichkeiten der Ionen H und OH die aller anderen Ionen übertreffen. Nun ist aber schon häufig die Vermutung ausgesprochen worden, dass die elektrische Leitung von Säuren und Basen nicht ausschliesslich durch die Wanderung ihrer Ionen zustande kommt, sondern zum Teile durch einen der Grotthusschen Kette vergleichbaren Vorgang[2]). Ist diese Annahme richtig — und für sie sprechen triftige Gründe — dann sind die aus Überführungsmessungen gewonnenen Werte der Beweglichkeit von H- und OH-Ion

[1]) In der Abhandlung C ist durch ein Versehen Adsorption von HCl an der Anode als Versuchsergebnis angegeben, was hiermit richtiggestellt sei.

[2]) Vgl. z. B. R. Lorenz, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 63 (1912); O. Blüh, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 341 (1923).

unrichtig und zwar viel zu gross. Andererseits sehen wir, dass in der Reihe der Alkalimetalle die elektrolytischen Beweglichkeiten mit wachsender Stellenziffer im periodischen System zunehmen, so dass wir nach Analogie vermuten sollten, dass der Wasserstoff eine kleinere Beweglichkeit hat als das Lithium. Dies folgt auch direkt aus der Bornschen Theorie der elektrolytischen Beweglichkeit[1]), nach der für die Beweglichkeit der Ionen in erster Linie ihre Hydratation massgebend ist, die mit abnehmendem wahren Ionenradius zunimmt, derart, dass der scheinbare Ionenradius (d. h. Radius des Ions plus seiner Wasserhülle) um so grösser ist, je kleiner der wahre Ionenradius ist. Nach dieser Theorie müssen wir also dem H-Ion, das von allen Ionen den kleinsten wahren Radius besitzt, die stärkste Hydratation, also die kleinste elektrolytische Beweglichkeit zuschreiben[2]). Analog liegen die Verhältnisse beim OH-Ion. Bei dieser Lage der Dinge wäre es also falsch, wenn man zur Vorausberechnung des Sinnes der selektiven Adsorption bei Säure und Base die Werte der Ionenbeweglichkeit von H- und OH-Ion aus Überführungsversuchen benutzen würde, es scheint vielmehr nach dem obigen plausibel, diesen beiden Ionen wegen ihrer starken Hydratation in den untersuchten Verbindungen die kleinere der beiden Beweglichkeiten zuzuteilen, woraus dann zwanglos der Versuchsausfall, nämlich gemeinsame Adsorption von Säure an der Kathode und Base an der Anode erklärt ist.

Im Abschnitt 3 von A haben die Autoren bereits eine Reihe von Möglichkeiten zur Deutung der Versuche an Elektrolyten durchdiskutiert und als die plausibelste die Zusammenwirkung von elektrischen und Diffusionskräften erklärt. Die besprochene Theorie (C) ist nichts anderes als die mathematische Durchführung dieses Gedankens, die, wie man sieht, in der Tat die verlangte Erklärung liefert. Im selben Abschnitt wurde bereits auf eine elektrostatische Untersuchung der Potentialverteilung an der Apparatur hingewiesen, die Herr Blüh durchgeführt und inzwischen an anderer Stelle (loc. cit. B) veröffentlicht hat. Die Resultate dieser Untersuchung ergänzen die Untersuchungen der A-Arbeit aufs beste und stehen mit der Theorie völlig im Einklang, so dass es nicht überflüssig sein dürfte, sie in diesem Zusammenhange ganz kurz zu besprechen, soweit sie auf die behandelten Erscheinungen direkt Bezug haben. Nähere Details entnimmt man der zitierten Arbeit (B) und der Arbeit des Verfassers (C).

[1]) M. Born, Zeitschr. f. Physik **1**, 221 (1920).

[2]) Im gleichen Sinne sprechen auch die Versuchsergebnisse über Ionenbeweglichkeit in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Blüh mass die Spannung zwischen Klemme und Tauchzone an jeder der beiden Elektroden während des Versuches als Funktion der Zeit und fand, dass diese Spannung während des Versuches stets an dem einen Pol anstieg und an dem anderen Pol im selben Masse abnahm, was, wie parallele Widerstandsmessungen bestätigen, einfach darauf zurückzuführen ist, dass der Widerstand der einen Elektrode während des Versuches stark abnimmt, während der der anderen Elektrode sich nur unwesentlich verändert. Der Spannungsabstieg erfolgt an dem Pol, an dem der Widerstand unverändert geblieben ist. Parallel vorgenommene Messungen nach Art von A und von B zeigten nun, dass der Spannungsanstieg stets an dem Pol erfolgte, an dem die gemeinsame Anreicherung beider Ionen konstatiert wurde, also z. B. bei $NaCl$, KCl, $CuCl_2$ und HCl an der Kathode, bei KOH und bei den basischen Salzen K_2CrO_4 und K_2CO_3 an der Anode. Als Beispiele mögen die nebenstehenden Figuren dienen, die der Arbeit (B) von Blüh entnommen sind.

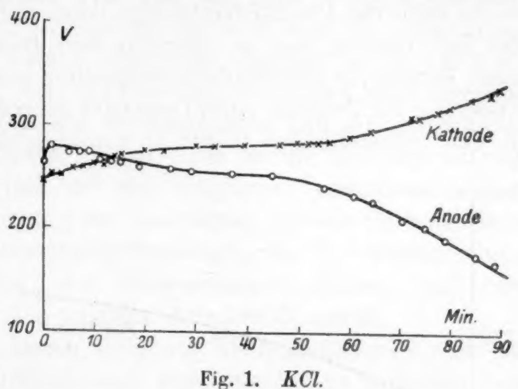


Fig. 1. *KCl.*

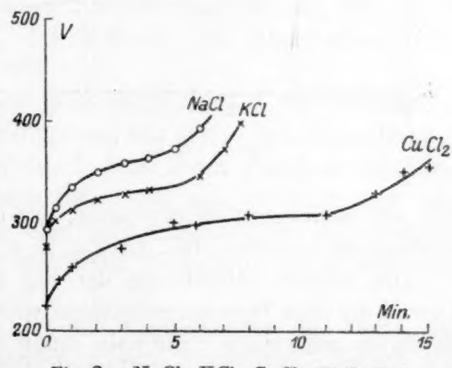


Fig. 2. $NaCl$, KCl, $CuCl_2$ (Kathoden).

Die Erklärung für diesen Vorgang lässt sich gemäss der Theorie sofort geben. Während nämlich in die eine Elektrode beide Ionen gemeinsam eindringen und mit scharfer Grenze nach oben wandern, findet, wie erwähnt, in der anderen Elektrode eine teilweise Trennung der Ionen statt, wobei das eine Ion, das die grössere Beweglichkeit hat dem anderen davonläuft und die Elektrode rasch bis oben, wenn auch mit geringer Konzentration, erfüllt. Diese Elektrode wird daher ihren anfänglichen hohen Widerstand durch die eingedrungenen Ionen

rasch verlieren, während jene sich in ihrer Leitfähigkeit nur wenig ändern wird, da zwar in ihren unteren Teil Ionen in beträchtlicher Menge eingedrungen sind, der weitaus grösste Teil jedoch von Ionen völlig frei bleibt. Man kann durch Abtasten der Elektroden mit Sonden leicht auch die Potentialverteilung längs der Elektroden als Funktion der Zeit messen, wie es ebenfalls Herr Blüh durchgeführt hat, und kann daraus die Konzentrationsverteilung auf den Elektroden und ihre Änderung im Verlaufe eines Versuches berechnen. Die entsprechenden in den Abhandlungen B und C wiedergegebenen Kurven geben ein

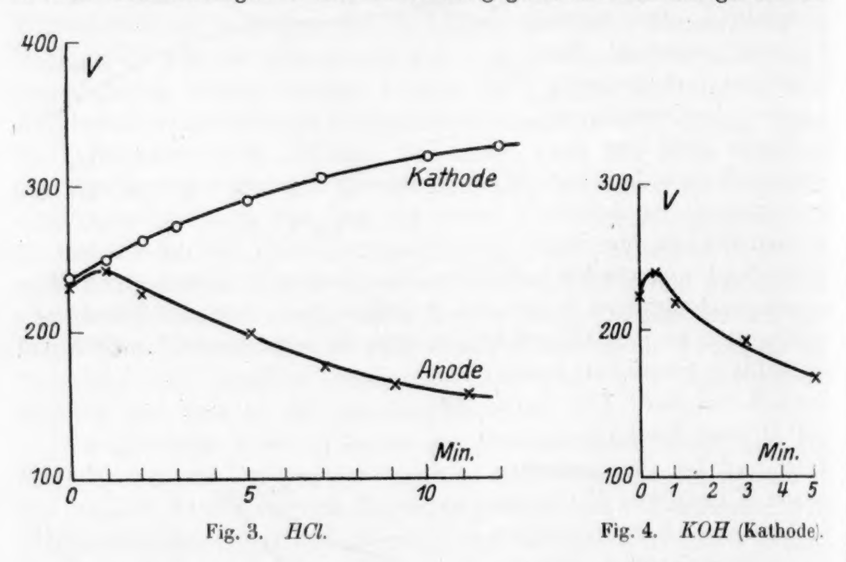


Fig. 3. *HCl*. Fig. 4. *KOH* (Kathode).

Bild der Konzentrationsverteilung, das dem mit Hilfe des chemischen Nachweises erzieltem Bild (A Fig. 2) vollkommen entspricht.

Die nähere Betrachtung der Fig. 1 bis 4 zeigt ferner, dass alle Kurven die eine Spannungsabnahme wiedergeben, zu Beginn ein kleines Maximum aufweisen (innerhalb eines Zeitraumes von maximal einer Minute), worauf erst der eigentliche Abfall einsetzt. Auch diese Erscheinung lässt sich aus der Theorie voraussagen. Da nämlich an derjenigen Elektrode, an der die gemeinsame Adsorption nicht erfolgt, eine teilweise Trennung der Ionen vor sich geht, muss damit Hand in Hand das Auftreten einer beträchtlichen Raumladung in der Elektrode gehen, die sich zunächst in der Tauchzone ausbildet und allmählich mit dem Vordringen der vorlaufenden Ionen die ganze Elektrode erfüllt. Diese Raumladung nun schirmt die von der Klemme ausgehenden

Kraftlinien gegen die Flüssigkeit im Gefäss zum grössten Teil ab, so dass kurze Zeit nach dem Einschalten die Gesamtspannung, die früher auf Elektroden plus Flüssigkeit im Gefäss entfallen ist, sich auf die Elektroden allein verteilen wird und das Feld in der Flüssigkeit verschwindend klein wird. Daraus erklärt sich also das anfängliche Steigen der Spannung an beiden Elektroden. In Fig. 3 sehen wir z. B., dass die Gesamtspannung von 500 Volt sich zu Beginn des Versuches so verteilt, dass je 230 Volt auf die Elektroden und 40 Volt auf die Flüssigkeit im Gefäss entfallen. Nach einer Minute entfallen auf die Elektroden je 250 Volt und auf die Flüssigkeit unmessbar wenig. Genauer lässt sich der Vorgang der Ausbildung und des Fortschreitens der Raumladung an den erwähnten Messungen der Potentialverteilung in den Elektroden ablesen. Die entsprechenden Figuren und ihre Diskussion finden sich in den zitierten Arbeiten B und C.

Dieselben Messungen lassen sich, wie Blüh gezeigt hat, auch an Lösungen von Nichtelektrolyten und zwar sowohl an kolloiden wie auch an kristalloiden Lösungen durchführen, wobei man wiederum stets an einer Elektrode den charakteristischen Anstieg an der anderen den Abfall des Potentials erhält. Versuche mit einer Reihe von Farbstoffen, ferner mit Lösungen von Harnstoff, verschiedenen Zuckerarten, Glykokoll usw. ergaben durchwegs Übereinstimmung mit den in A mitgeteilten Ergebnissen nach der Methode des chemischen bzw. optischen Nachweises.

Zusammenfassend kann man also sagen, dass 1. die Blühschen Messungen durchweg in Übereinstimmung mit den in der Abhandlung A veröffentlichten Beobachtung stehen, 2. dass durch dieselben die oben erwähnte Theorie dieser Erscheinungen sehr gut bestätigt wird und dass 3. die elektrische Methode eine sehr empfindliche und einfache Methode zur Untersuchung der selektiven Adsorption im elektrischen Felde darstellt.

Soweit haben wir uns nur mit den Auswirkungen der ersten der beiden aus der Theorie erfliessenden Regeln beschäftigt. Fassen wir die zweite Regel ins Auge, so sehen wir, dass nach derselben z. B. Salze mit zweiwertigen Kationen wie $BaCl_2$ oder $CuCl_2$ (kathodisch) stärker, d. h. in grösserer Menge adsorbiert werden sollen als die analogen Salze mit einwertigen Kationen, wie $NaCl$ und KCl, dass jedoch umgekehrt Salze mit zweiwertigen Anionen wie $CuSO_4$ weniger stark adsorbiert werden sollen, als solche mit einwertigem Anion, z. B. $CuCl_2$. Dies stimmt nun tatsächlich, wie bereits in A erwähnt, mit der Beobachtung an diesen Substanzen aufs beste überein.

Nach der in A entwickelten Ansicht soll nun auch die gewöhnliche (polare) Adsorption von Lösungen an feste Körper denselben Gesetzmässigkeiten gehorchen wie in dem besprochenen Versuch, der ja, wie die Blühschen Messungen gezeigt haben, wirklich einen Modellversuch zur normalen Adsorption darstellt. In A wurden auch von diesem Gesichtspunkte aus einige Resultate über Adsorption von gelösten Elektrolyten an feste und zwar, wie es ja meist der Fall ist, negative Adsorbentien mit unseren Versuchen in Parallele gestellt, wobei sich eine auffallende Analogie nachweisen liess. Mit Hilfe unserer Theorie sind wir nunmehr imstande, die zu erwartenden Phänomene ziemlich genau zu beherrschen. Nach unseren Regeln müssen nämlich, soweit nicht Komplikationen, wie Ionenaustausch zwischen Adsorbens und Adsorptiv, chemische Verbindungen zwischen ihnen und dergleichen in Frage kommen, an negative Adsorbentien, wie etwa Kohle, alle jene Elektrolyte, und zwar als Ganzes (Kation und Anionen in gleicher Menge) adsorbiert werden, bei denen das Anion eine grössere Beweglichkeit hat als das Kation. Bezüglich der Menge unter sonst gleichen Umständen adsorbierter Substanz soll die Gesetzmässigkeit gelten, dass die Wertigkeit von Kation und Anion hierfür wesentlich entscheidend ist und zwar derart, dass die Wirksamkeit der Kationen mit ihrer Wertigkeit zunimmt, die der Anionen mit der Wertigkeit abnimmt. Für positive Adsorbentien gelten die entgegengesetzten Regeln.

Dass diese Gesetzmässigkeiten im grossen und ganzen wirklich erfüllt sein dürften, geht schon aus dem hervor, was hierüber in der Arbeit A, Seite 355 f. gesagt wurde, insbesondere stehen die Beobachtungen von Rona und Michaelis über die geringe Wirksamkeit des Sulfations gegenüber einwertigen Anionen und die mit ihrer Wertigkeit steigende Wirksamkeit der Kationen, sowie die adsorptionserhöhende Wirkung der *H*-Ionen und die erniedrigende der *OH*-Ionen mit dem oben Gesagten durchaus im Einklang. Es wäre eine dankenswerte Aufgabe, unter Verhältnissen, die oben näher gekennzeichnet sind, Adsorption von Elektrolytlösungen an feste Körper systematisch eingehend zu untersuchen und die Resultate mit der mitgeteilten Theorie zu vergleichen.

Prag, im Februar 1927.

Die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidionen im elektrischen Felde.

Von

Leo Engel und **Wolfgang Pauli.**

(Aus dem Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 2. 27.)

I.

Die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidionen [1]) hat durch die neuere Entwicklung der Kolloidchemie eine ausserordentliche Bedeutung erlangt, der die bisherigen Verfahren nur in ganz ungenügendem Masse entsprechen. Im folgenden wird über eine für diesen Zweck ausgearbeitete Methode berichtet, welche in einer Reihe weiterer Arbeiten, an Stelle der mit mehr oder minder grossen Fehlern behafteten oder nur mit starken Einschränkungen brauchbaren bisherigen, Verwendung finden soll.

Die Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidionen im elektrischen Felde wurde bisher nach dreierlei Verfahren bestimmt.

1. Die Beobachtung der wandernden Grenzschicht.

Dieses Verfahren wurde für qualitative Zwecke, d. h. zur Bestimmung der Wanderungsrichtung ausgearbeitet von H. Picton und S. E. Lindner [2]), W. R. Whitney und I. C. Blake [3]), K. Landsteiner und Wo. Pauli [4]), A. Coehn [5]) sowie L. Michaelis und H. Davidsohn [6]). Der Landsteiner-Paulische Apparat, der die einfachen U-Röhren seiner Vorgänger durch eine handliche Anordnung ersetzt, besteht aus drei miteinander verbundenen, oben offenen U-Röhren. In den beiden Schenkeln des mittleren Rohres steht in gleicher Höhe je ein Glashahn, die tiefsten Stellen der beiden äusseren U-Röhren sind durch ein, mit einem dritten Glashahn absperrbares Rohr verbunden.

---

[1]) Ein kurzes Referat hierüber siehe H. R. Kruyt, Kolloidzeitschr. **37**, 358 (1925).

[2]) Journ. Chem. Soc. **61**, 148 (1892).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1339 (1904).

[4]) Verh. d. Kongresses f. innere Medizin XXV. Kongress Wien 1908. Pauli, Kolloidchemie der Eiweisskörper, S. 19. Verlag Th. Steinkopff 1920.

[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 653 (1909).

[6]) Biochem. Zeitschr. **41**, 102 (1912).

Das Sol wird so eingefüllt, dass es von den beiden erstgenannten Hähnen begrenzt wird, der übrige Apparat wird mit der Überschichtungsflüssigkeit gefüllt. Der dritte Hahn dient nur zum hydrostatischen Ausgleich und ist während der Messung geschlossen. Die Platinelektroden tauchen in die äussersten Schenkel ein. Eine oberhalb des Elektrodenendes angebrachte Erweiterung des Rohres dient zur Aufnahme der Elektrolyseprodukte, deren Ausbreitung leicht durch passende Indikatoren kontrolliert werden kann und die durch einen auf- und absteigenden Schenkel in sicherer Entfernung von der wandernden Grenzschicht gehalten sind. Dieser Apparat ist für qualitative Bestimmungen recht gut geeignet und bedarf für diese Zwecke wohl keiner Verbesserung. Eine solche hat L. Michaelis und H. Davidsohn versucht, indem sie dem Apparat unpolarisierbare Elektroden gaben, die aber wegen der sicheren Fernhaltung der Elektrolyseprodukte von den Grenzschichten bei der obigen Anordnung selbst in hoch konzentrierten Elektrolytlösungen im allgemeinen keinen erkennbaren Vorteil bedeuten.

Die Methode der wandernden Grenzschichten wurde aber auch zu quantitativen Messungen verwendet, und zwar nicht nur zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidionen, sondern auch von Elektrolytionen. Gegen diese Verwendung lassen sich, wie gezeigt werden soll, ernste Bedenken vorbringen. Im folgenden werden deshalb nicht nur die mit Kolloidionen ausgeführten, sondern alle Versuche besprochen, bei denen Wanderungsgeschwindigkeiten durch Beobachtung der Verschiebung von Grenzschichten bestimmt worden sind. Lodge[1]), W. C. D. Whetham[2]), O. Masson[3]), B. D. Steele[4]), R. Abegg und W. Gaus[5]) und R. B. Denison[6]) stellten Versuche an, bei denen sie Gelatinezusatz benutzten, um scharfe Grenzflächen zu erhalten. Durch die gleichzeitige endosmotische Flüssigkeitsverschiebung in der Gelatine wurde notwendig die Wanderung der Ionen beeinflusst. R. B. Denison und B. D. Steele[7]) gelang es dann, ohne Verwendung von Gelatine zu überschichten. Ihr Apparat bestand im wesentlichen aus einem U-Rohr, in dessen unteren Teil sich die zu untersuchende Lösung befand. Sie wurde auf beiden Seiten mit verschiedenen Flüssigkeiten überschichtet, derart, dass bei der einen Grenzschicht das Anion, bei der anderen Grenzschicht das Kation gemeinsam war. Ausserdem wurden die beiden Flüssigkeiten in bezug auf Dichten und Ionenbeweglichkeit so gewählt, dass beide Grenzschichten scharf blieben.

---

1) Rep. Brit. Assoc. 1886, S. 389.

2) Phil. Trans. **184**, 337 (1893); **186**, 507 (1895); Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 220 (1893).

3) Phil. Trans. **192**, 831 (1899); Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 501 (1899).

4) Phil. Trans. **198**, 105 (1902); Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 689 (1902).

5) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 737 (1902).

6) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 575 (1903).

7) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 110 (1906).

Die Autoren nahmen nun an, dass das Verhältnis der Geschwindigkeiten der beiden Grenzschichten gleich sei dem Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen des mittleren Elektrolyten. Um diese Annahme zu widerlegen, müssen wir einige Experimente bringen.

Es wurde im Landsteiner-Paulischen Apparat ein Eisenoxydsol, das Chlorionen als Gegenionen hatte, mit verschiedenen Salzen gleicher Leitfähigkeit überschichtet und bei 100 Volt Spannung die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht unter Annahme einer mittleren Feldstärke bestimmt. Die Temperaturen lagen zwischen 19° und 22° C und die Beobachtungen wurden, mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten 2% pro Grad, auf 25° umgerechnet (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 1/\Omega$ cm	Substanz	Überschichtet mit	$U \cdot 10^5$ cm/sec
$5{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	*Fe*-Oxydsol	*KCl*	56·8
$5{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	*Fe*-Oxydsol	*NaCl*	44·0
$5{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	*Fe*-Oxydsol	*LiCl*	38·6
$5{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	*Fe*-Oxydsol	*K*-Acet.	69·9
$1 \cdot 10^{-3}$	$KMnO_4$	*KCl*	72·6
$1 \cdot 10^{-3}$	$KMnO_4$	K_2SO_4	68·3
$1 \cdot 10^{-3}$	$KMnO_4$	*K*-Acet.	59·7

Die Versuche zeigen, dass beim gleichen Sol und gemeinsamem Anion die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht abhängig ist von dem Kation der Überschichtungsflüssigkeit. Sie wächst mit dessen Beweglichkeit. Wie z. B. der Acetatversuch lehrt, wächst sie ferner mit abnehmender Beweglichkeit des dem Solion entgegengesetzten, also hier des negativen Ions, sobald man auch die Anionen verschieden macht. Das gleiche ergibt sich, nur mit Wechsel der Vorzeichen, für die Messung der Wanderungsgeschwindigkeit negativer Ionen, wie die obigen Versuche mit MnO_4' und die zahlreichen Beobachtungen von Wo. Pauli und E. Valkó[1]) an kolloider Kieselsäure dartun. Zufällig fand sich bei Überschichtung des Eisenoxydsols (Tabelle 1) mit *LiCl* für die Verschiebung der scharfen kathodischen Grenzen nahezu genau die Geschwindigkeit des *Li*-Ions. In der Tat wanderte hier auch die anodische Grenzschicht recht scharf, ein Fall, in welchem tatsächlich eine genaue Bestimmung mit dieser Anordnung möglich ist, der aber nur gelegentlich eintreten wird.

Nun betrachten wir ein Beispiel, das auch Denison und Steele angeben: Anode | *LiCl* | *KCl* | *KAc* | Kathode.
I II

[1]) Kolloidzeitschr. **38**, 289 (1926).

Nach Denison und Steele ist $V_{I} : V_{II} = u_K : v_{Cl}$:

V_{I} = Geschwindigkeit der Grenzschicht I,

V_{II} = Geschwindigkeit der Grenzschicht II,

u_K = Wanderungsgeschwindigkeit des *K*-Ions,

v_{Cl} = Wanderungsgeschwindigkeit des *Cl*-Ions.

Wenn wir in obigem Beispiel *LiCl* durch *NaCl* ersetzen, wird die Grenzschicht I scharf bleiben, da $u_K > u_{Na}$. Es sind somit alle von Denison und Steele geforderten Bedingungen erfüllt. Nach unseren Versuchen wird jedoch die Grenzschicht I schneller wandern als früher, die Grenzschicht II aber gleich schnell. Das Verhältnis $V_{I} : V_{II}$ ändert sich also, obwohl es nach Denison und Steele gleichbleiben sollte. Denison und Steele fanden auch Übereinstimmung ihrer Werte mit den Hittorfschen, was die früheren Autoren, die mit Gelatinezusatz gearbeitet hatten, nicht erzielen konnten. Die gleiche Annahme wie Denison und Steele machten in neuerer Zeit Mac Innes, Smith und Brighton[1]).

Diese Übereinstimmung der Werte bei Denison und Steele erweist sich bei näherer Betrachtung als eine mehr oder weniger zufällige, durch eine für die betreffende Konzentration und die untersuchten Ionen gerade passende Wahl der überschichteten „Indikatorionen" bewirkt. Das zeigen schon Versuche mit 1 norm. *KCl* oder *NaCl*, bei welchen neben Li^+ sowohl $C_2H_3O_2^-$ als auch $HCOO^-$ als Indikatoranionen gewählt wurden. Die Ursache der mit diesen zwei Anionen gefundenen starken Unterschiede der Überführungszahlen wird von den Autoren offen gelassen. Bei Prüfung von *KOH* und *NaOH* werden statt der sonst gewählten $Li^{\cdot}$ und $C_2H_3O_2'$ als Überschichtungsionen $Li^{\cdot}$ und Br' gewählt, also statt eines Verhältnisses von $u_{Li} : v_{A}$ $= 33 : 35$ (rund 1) ein Verhältnis von $u_{Li} : v_{Br} = 33 : 67$ (rund $1/2$). Dagegen verwenden sie zur Bestimmung der Überführungszahl bei Säuren die Indikatorionen $K^{\cdot}$ und JO_3', also eine umgekehrte Relation von etwa $u_K : v_{JO_3} = 65 : 48$ (rund $4/3$). Selbst bei dieser Auswahl der Indikatorionen stimmen die gefundenen Werte der Beweglichkeiten in den letzten Fällen nur annähernd mit den Werten von Kohlrausch überein. Die Auswahl der Indikatorionen hat hier ganz empirisch unter Kontrolle durch die Kohlrausch-Werte stattgefunden. Eine theoretisch

[1]) MacInnes und Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2246 (1923); Smith und Mac Innes, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1398 (1924); Mac Innes und Brighton, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 994 (1925); Smith und Mac Innes, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1009 (1925).

begründete Regel, nach der man bei gegebenen Indikatorionenbeweglichkeiten aus den beobachteten Beweglichkeiten der Grenzschichten auf die wahren Wanderungsgeschwindigkeiten der Prüfionen schliessen kann, gibt es nicht. Das Verfahren der wandernden Grenzschicht führt also nur bei geringen Beweglichkeitsunterschieden der zu messenden und der Überschichtungsionen in gewissen Konzentrationsgebieten zu stimmenden Werten. Es kann wohl zu Schätzungen oder zu qualitativen Vergleichen der Beweglichkeit desselben Ions unter Umständen verwendbar sein, aber zur ausschliesslichen Bestimmung einer bisher unbekannten Ionenbeweglichkeit erscheint es in der eben beschriebenen Form entgegen einer verbreiteten Auffassung[1]) nicht geeignet. Gerade bei den Kolloiden bestehen, wie neuere Untersuchungen (Pauli-Valkó, loc. cit.) zeigten, oft starke Abweichungen von den mittleren Ionenbeweglichkeiten, und hier würden deshalb die Mängel der Grenzschichtmethode mit der Denison-Steeleschen Anordnung besonders in die Erscheinung treten.

Eine Reihe von Autoren[2]) führten Versuche an Kolloiden mit einer einzigen Überschichtungsflüssigkeit aus unter der Voraussetzung, dass im ganzen Apparat die elektrische Feldstärke konstant sei und die sichtbare Grenzschicht sich mit jener Geschwindigkeit bewege, die der Wanderungsgeschwindigkeit des Kolloidions entspricht. Sie brauchten diese Annahme vollinhaltlich, um die Berechnung ihrer Resultate durchführen zu können.

Kritiken, die die Unzulänglichkeit dieser Methode hervorheben, finden sich bereits bei J. Duclaux[3]), J. N. Mukherjee[4]) und Wo. Pauli-

---

[1]) Vgl. Ostwald-Luther-Drucker, Physikochem. Messungen, 4. Aufl. 1925, S. 577.

[2]) W. B. Hardy, Journ. of Physiology **29**, 26 (1903); W. R. Whitney und J. C. Blake (loc. cit.); E. F. Burton, Phil. Mag. [6] **11**, 425 (1906); Mayer und Salles, Compt. rend. **146**, 826 (1908); A. v. Galecki, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 174 (1912); Young und Pirgree, Journ. Phys. Chem. **17**, 657 (1913); H. R. Kruyt und van Duin, Kolloidchem. Beih. **5**, 269 (1914); F. Powis, Trans. Chem. Soc. **109**, 734 (1916); G. Varga, Kolloidchem. Beih. **11**, 1 (1919); J. Loeb, Journ. of gen. physiol. **5**, 109 (1922/1923); The Svedberg und E. R. Jette, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 954 (1923); The Svedberg und Scott, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2700 (1924); Wo. Pauli und F. Rogan, Kolloidzeitschr. **35**, 131 (1924); H. Freundlich und H. P. Zeh, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 65 (1925); N. Kühnl und Wo. Pauli, Kolloidchem. Beih. **20**, 319, 338 (1925); L. Fuchs und Wo. Pauli, Kolloidchem. Beih. **21**, 195 (1925); P. A. Thiessen und J. Heumann, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **148**, 382 (1925); The Svedberg und A. Tiselius, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2272 (1926); A. v. Buzágh, Kolloidzeitschr. **39**, 218 (1926).

[3]) Journ. de Chimie Physique **7**, 413 (1909).

[4]) Proc. Roy. Soc. London **103**, 102 (1923).

E. Valkó[1]). Einige Untersucher[2]) verwendeten sogar zur Überschichtung Flüssigkeiten, deren Leitfähigkeit von der des Sols verschieden war, z. B. destilliertes Wasser, Ultrafiltrat, wobei die Feldstärke im Sol und in der Überschichtungsflüssigkeit notwendig verschieden sein muss. Von den Autoren, die mit Flüssigkeiten gleicher Leitfähigkeit überschichteten, wurden elektrolythaltige Kolloide, z. B. undialysierte Sole, gepufferte Eiweisslösungen untersucht, oder es wurden zwar reine Sole verwendet, aber mit einer Elektrolytlösung überschichtet, die mit dem Sol kein Ion gemeinsam hat. Unter diesen Umständen gestalten sich die Verhältnisse zu kompliziert, um theoretisch durchsichtig zu sein.

Für den einfachsten Fall, nämlich den eines reinen Sols und der Überschichtung mit einer Elektrolytlösung, welche mit dem Sol ein Ion gemeinsam hat, ist der Beweis durchführbar, dass die Annahmen, die der Methode bisher zugrunde gelegt wurden, nicht erfüllt sind.

Das Sol habe positiv geladene Teilchen, dann sind die Anionen im Sol und in der Überschichtungsflüssigkeit die gleichen. Wir wollen die kathodische Grenzschicht beobachten, diese also scharf erhalten. Die notwendige Bedingung hierfür ist, dass das Kation der Überschichtungsflüssigkeit eine grössere Wanderungsgeschwindigkeit hat als das Kolloidion. Falls das Kolloidion und das Überschichtungskation die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit hätten, wäre die Grenzschicht auch scharf. Dies ist aber nur ganz ausnahmsweise zu erreichen, da uns im allgemeinen Kationen vorgegebener Wanderungsgeschwindigkeit nicht zur Verfügung stehen.

Nachdem sich die Bereiche des Kolloidions und des Überschichtungskations nicht überdecken werden, was eben die Entstehung einer scharfen Grenzschicht bedeutet, sind nur zwei Fälle möglich:

a) Es bildet sich eine Zone, in der weder Kolloidionen noch Überschichtungskationen enthalten sind. Diese Zone würde also gar keine Kationen und wegen der Elektroneutralität auch keine Anionen enthalten. Sie wäre also destilliertes Wasser, das eine andere Leitfähigkeit hat wie das Sol, weshalb die elektrische Feldstärke im Apparat nicht konstant sein kann.

b) Die Bereiche der Kolloidionen und der Überschichtungskationen grenzen dicht aneinander, ohne einander zu überdecken. Dann müssen sich in unmittelbarer Nähe der Grenzschicht die Kolloidionen und die Überschichtungskationen gleich schnell bewegen. Da nun die letzteren eine grössere Wanderungsgeschwindigkeit haben als die Kolloidionen, muss in der Überschichtungsflüssigkeit die Feldstärke kleiner sein als im Kolloid, damit die gleichschnelle Bewegung beider Kationenarten zustande kommt. Es ist also auch in diesem Falle die Feldstärke im Apparat nicht konstant.

Eine ganz analoge Überlegung kann man ausführen, wenn die Kolloidteilchen negativ geladen sind, und ebenso, wenn wir die anodische Grenzschicht scharf erhalten wollen.

Für die Geschwindigkeit, mit der sich die Grenzschicht zweier Elektrolyte bewegt, die ein Ion gemeinsam haben, gibt es auch theore-

---

1) Loc. cit.

2) A. v. Galecki, G. Varga, H. Freundlich und H. P. Zeh, loc. cit.

tische Ableitungen, und zwar von F. Kohlrausch[1]), H. Weber[2]) und M. v. Laue[3]). Kohlrausch und Weber machten die Voraussetzung, dass beide Elektrolyte im Sinne der klassischen Theorie vollständig dissoziiert sind. W. L. Miller[4]) und G. N. Lewis[5]) erklären, dass mit der Denison-Steeleschen[6]) Methode bei Vermeidung von Strömungen richtige Werte gefunden werden. Auf diese Autoren beruft sich auch I. W. Mac Bain[7]). Laue befreite sich von der Voraussetzung Webers und Kohlrauschs und führte seine Rechnung so, dass sie unabhängig davon bleibt, ob die klassische Theorie oder die moderne Theorie der Dissoziation der starken Elektrolyte zugrunde gelegt wird. Dennoch geben alle vorliegenden Berechnungen kein vollständiges Bild der tatsächlichen Verhältnisse und noch weniger der gefundenen Ergebnisse, da für die theoretische Behandlung eine Anzahl einschränkender Voraussetzungen gemacht werden muss und die Rolle der Diffusion ausser Betracht bleibt, welche Konzentrationsunterschiede auszugleichen sucht.

R. Lorenz und W. Neu[8]) haben Experimente unter der Annahme der Richtigkeit der Laueschen Theorie angestellt. Mukherjee[9]) wies 1923 auf die Unzulänglichkeit der übrigen Methoden hin und konstruierte einen Apparat, der aus einem U-Rohr besteht, in dem überschichtet wird. Um nun die Feldstärke, die in der Grenzschicht herrscht, zu messen, liess er im Abstande von je 1 cm vier aufgebogene Röhren abzweigen, in die er Elektroden eintauchte. Er gibt seine Fehlergrenze zu $5\,^0/_0$ an. Es ist sehr ungewiss, ob die immerhin umständliche Apparatur ihren Zweck erfüllt, da die Kenntnis der Potentialdifferenz zweier 1 cm voneinander entfernter Stellen kaum hinreicht, um die Feldstärke im Kolloid in der Nähe der Grenzschicht zu bestimmen. Diese ist, wie früher ausgeführt, nicht gleich der Feldstärke in der Überschichtungsflüssigkeit. Pauli und Valkó[10]) belegten durch Versuche an kolloider Kieselsäure, dass die übliche Methode der wandernden Grenzschicht hier nicht anwendbar ist. Alle diese Bedenken finden

---

1) Ann. d. Physik u. Chemie **62**, 209 (1897).
2) Berl. Sitzungsber. 1897, S. 936.
3) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **93**, 329 (1915).
4) Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 437 (1909).
5) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 863 (1910).
6) Loc. cit.
7) Kolloidzeitschr. **40**, 1 (1926).
8) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **116**, 45 (1921).
9) Loc. cit.
10) Loc. cit.

noch in späteren Arbeiten, welche die Grenzschichtmethode angewendet haben, keinerlei Berücksichtigung.

Eine besondere Stellung nimmt die Methode ein, die G. v. Hevesy[1]) zur direkten Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit für bestimmte Zwecke angibt. Sein Apparat besteht im wesentlichen aus einer Kapillare, die mit ihren beiden Enden in zwei Schälchen taucht, in denen sich die Elektroden befinden. Er füllte den ganzen Apparat mit 0·01 norm. HNO_3 und gab in das anodische Schälchen einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung, z. B. von Ferrinitrat. Nun wurde eine Spannung von 220 Volt angelegt und die Zeit gemessen, die verstrich, bis an einer bestimmten Stelle des Rohres $Fe^{\cdots}$-Ionen nachweisbar waren. Diesen Versuch machte er mit zwei Kationen und setzte das Verhältnis der Durchgangszeiten gleich dem der Beweglichkeiten. Diese Methode liefert gut vergleichbare Werte für die Wanderungsgeschwindigkeit bei unendlicher Verdünnung des Elektrolyten im Lösungsmittel 0·01 norm. HNO_3 und nicht im Lösungsmittel Wasser. Diese beiden Werte sind aber nach der neuen Theorie der starken Elektrolyte nicht identisch.

2. Die mikroskopische bzw. ultramikroskopische Beobachtung der Geschwindigkeit einzelner Teilchen.

Diese Methode wurde von G. Quincke[2]), A. Cotton und H. Mouton[3]), The Svedberg[4]), R. E. Ellis[5]), F. Powis[6]), H. R. Kruyt[7]), The Svedberg[8]), J. H. Northrop[9]), H. R. Kruyt und A. E. van Arkel[10]) verwendet. Die Bewegung der Teilchen wurde besonders in den neueren Arbeiten recht genau beobachtet sowie die Verunreinigung durch Elektrolyseprodukte vermieden, soweit Wechselstrom zur Anwendung kam. Eine genaue Bestimmung der Feldstärke scheint nur in den Versuchen von Northrop gegeben.

Ein wesentlicher Nachteil der Methode überhaupt ist jedoch, dass man im Ultramikroskop die Teilchengeschwindigkeit nur in äusserst verdünnten Solen messen kann, ein Umstand, den schon Duclaux[11]) betont hat. Damit scheidet das Verfahren für die Untersuchung der sehr wichtigen Konzentrationsbeziehungen von U aus. Es hat vor allem zur Überprüfung der M. v. Smoluchowskischen[12]) Beziehung

[1]) Physik. Zeitschr. **14**, 49 (1913).
[2]) Pogg. Ann. **113**, 513 (1861).
[3]) Journ. Chim. Phys. **4**, 365 (1906).
[4]) Nova Acta Upsaliensis [4] **2**, Nr. 1 (1907).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 321 (1911).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 91 (1915).
[7]) Kolloidzeitschr. **19**, 161 (1916); Proc. Akad. Amsterdam **18**, 1625 (1916).
[8]) Kolloidzeitschr. **24**, 156 (1919).
[9]) Journ. of gen. physiol. **4**, 629 (1921/1922).
[10]) Kolloidzeitschr. **32**, 91 (1923).
[11]) Loc. cit.
[12]) Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus von L. Graetz, Bd. II.

zwischen der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers im elektrischen Feld und dem Abstand von der Glaswand wertvolle Dienste geleistet. Diese Beziehung wurde auch mehrmals bestätigt.

3. Die Verwendung der Überführung nach Hittorf.

Diese ist die einzige einwandfreie Methode, welche zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit von Ionen im elektrischen Felde dienen kann. Sie gestattet Messungen in allen Lösungen und ist auch bei Gegenwart von anderen Elektrolyten in der Lösung ausführbar. Sie ermöglicht also auch den Einfluss von Zusätzen, sowohl elektrolytischer also auch nicht elektrolytischer Natur, auf die Wanderungsgeschwindigkeit von Ionen zu bestimmen. Ihre Anwendbarkeit ist nur dadurch beschränkt, dass die Lösung nicht zu verdünnt sein darf, da sonst die Genauigkeit der Analysen leidet. Bei Kolloiden kann man im allgemeinen grössere Verdünnungen verwenden, da hier eine grössere Masse auf die Ladungseinheit kommt.

Der Erste, der diese Methode auf kolloidale Lösungen angewendet hat, war J. Duclaux[1]). Er gebrauchte einen Apparat, der den Nachteil hat, dass die Entnahme zur Analyse schwierig ist, weil die Vorrichtung nicht teilbar ist. Duclaux hat auch als Erster die Kontrollanalyse, ob die mittlere Schicht unverändert geblieben ist, durch eine bequemere Bestimmung ersetzt. Diese geschah dadurch, dass an zwei Stellen verschiedenen Potentials in der mittleren Zone eingeführte Elektroden mit Hilfe eines Quadrantenelektrometers die Feststellung gestatteten, ob die Potentialdifferenz der beiden Elektroden dieselbe bleibt, wenn die Stromstärke den gleichen Wert hat. Obwohl Duclaux die Unzulänglichkeit der übrigen Methoden schon deutlich hervorhob, blieb die Hittorfsche Überführungsmethode in kolloidalen Lösungen 10 Jahre lang unverwendet. Erst G. Varga[2]) machte Überführungen mit einem sehr primitiven Apparat. Er bestand aus zwei Schälchen, die durch ein Heberrohr miteinander verbunden waren. R. Wintgen[3]) machte anfangs Überführungsversuche mit einem wiederholt von früheren Untersuchern verwendeten Apparat, der aus drei Bechergläsern und zwei Heberrohren bestand. Er gibt selbst als Fehlerquelle an, dass sich sein Apparat während der Bestimmung erwärmte. R. Wintgen und M. Biltz[4]) nahmen sich den Überführungsapparat, den H. Krum-

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 238 (1923).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 403 (1923).

reich[1]) zu Überführungen in Elektrolytlösungen verwendet hat, zum Muster und änderten ihn für ihre Zwecke ein wenig ab. M. Evelyn Laing[2]) war die erste, die anlässlich der Bestimmung der Überführungszahl von Oleaten die kolloidale Lösung nicht bis zu den Elektroden reichen liess, sondern eine Zwischenflüssigkeit einschaltete. Ihr Apparat ist aber sehr umständlich, da zu einer Überführung 14 Analysen notwendig sind, während wir mit unserem Apparat mit einer Analyse auskommen.

Nur Duclaux[3]) und M. Biltz[4]) (mit Wintgen) leiten aus ihren Überführungsversuchen nach Hittorf Werte für die Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidionen ab. Eine nähere Angabe der Berechnungsweise fehlt bei Duclaux, das Verfahren von Biltz wird dadurch beeinträchtigt, dass die Angabe des Potentials an den Elektroden wegen der elektrolytischen Vorgänge keinen genauen Schluss auf die Feldstärke gestattet.

Die folgende Anordnung versucht unter Vermeidung der Nachteile ihrer Vorgänger auf einfachem und direktem Wege mit dem Hittorfschen Prinzip zur Kenntnis der Kolloidionengeschwindigkeit im elektrischen Felde zu gelangen.

II. Beschreibung des neuen Apparates[5]).

Seine Gestalt ist der des Landsteiner-Paulischen Apparates nachgebildet, weil diese sich als recht vorteilhaft erwiesen hat. Er hat folgende Vorzüge, die ihn zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidionen besonders geeignet machen.

1. Das zur Untersuchung gelangende Kolloid wird im Apparat durch Elektrolyse nicht geflockt, was einen Vorteil bedeutet, da manche Sole nach der Flockung nur sehr schwer wieder in Lösung zu bringen sind und daher als geflockt schwer zum Zwecke einer quantitativen Analyse zu entnehmen wären (z. B. geflocktes Eisenoxydsol wird nur durch Kochen mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salpetersäure wieder gelöst).

2. Die Produkte der Elektrolyse an den Elektroden kommen nicht in die zu analysierende Flüssigkeit.

3. Die Kontrolle, ob an der Stelle, an welcher man bestimmt

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 446 (1919).

2) Journ. of Phys. Chem. **28**, 673 (1924).

3) Loc. cit.

4) Loc. cit.

5) Zu beziehen durch Fritz Köhler, Univ.-Mechaniker a. D., Leipzig.

wieviel Ionen hindurchgewandert sind, die Lösung unverändert geblieben ist, geschieht nicht wie üblich durch eine quantitative Analyse, sondern durch eine Leitfähigkeitsmessung, was die Kontrolle viel genauer und weitaus bequemer gestaltet.

Die ersten beiden Vorzüge werden dadurch erreicht, dass nicht der ganze Apparat mit dem zu untersuchenden Sol gefüllt wird, sondern nur ein Teil (durch die Hähne *I*, *II* und *V* begrenzt, siehe Fig. 1), während der Rest des Apparates mit einer Überschichtungsflüssigkeit beschickt wird. Damit nun beim Öffnen der Hähne *I* und *II* durch die Schwerkraft keine Verschiebung der Grenzschichten erfolgt, muss durch Öffnen des Hahnes *VI* das Gleichgewicht in der Überschichtungsflüssigkeit hergestellt werden und ausserdem der Apparat in einer ganz bestimmten Lage sein. Während der eigentlichen Überführung sind die Hähne *I*, *II*, *III* und *IV* geöffnet *V* und *VI* geschlossen. Der Strom fliesst von *a* nach *a'* bzw. umgekehrt immer so, dass die vom Hahn *I* ausgehende Grenzschicht nach oben wandert. Nach dem Stromdurchgang werden die Hähne *III* und *IV* geschlossen, der übrige Apparat ausgewaschen und der Inhalt des von den Hähnen *III* und *IV* begrenzten Teiles analysiert. Die unveränderte Zusammensetzung des Sols beim Hahn *III* wird dadurch kontrolliert, dass mit Hilfe der Elektroden *b*, deren Stromzuführungen *b'* und *b''* sind, die Leitfähigkeit gemessen und während des ganzen Versuches als konstant befunden wird.

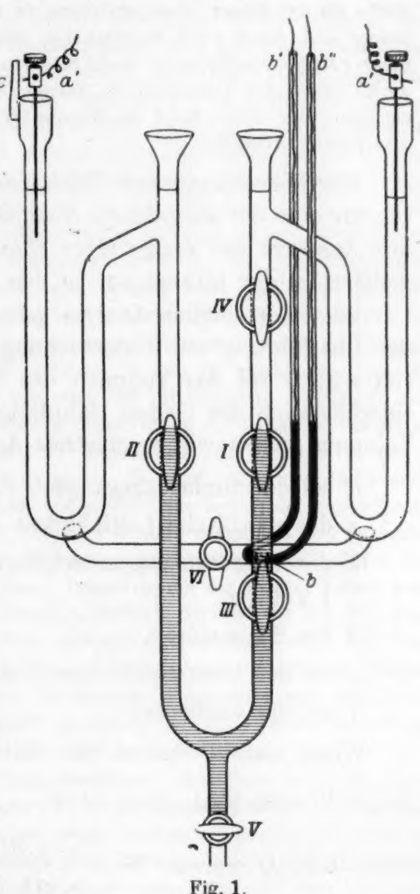


Fig. 1.

Diese Prüfung ist genauer als die bisher übliche aus dem folgenden Grunde. Bei der üblichen Kontrolle wird eine bestimmte Menge des an Hahn *III* von unten an-

grenzenden Sols entnommen und analysiert. Nun nehmen wir an, es habe sich die Konzentration bei Hahn *III* um 0·5% verändert. Da die Konzentrationsänderung offenbar von der Grenzschicht ausgehend langsam abwärts schreitet, so wird ein wenig unterhalb des Hahnes die Konzentrationsänderung eine bedeutend geringere sein. Deshalb kann man kaum erwarten in der etwa zur Analyse entnommenen Solmenge eine Konzentrationsänderung festzustellen, die grösser ist als 0·1%. Höchstwahrscheinlich dürfte die auf diesem Wege analytisch zu messende Konzentrationsänderung noch viel kleiner und daher nicht konstatierbar sein. Wenn man jedoch die Kontrolle nach unserer Methode ausführt, so findet man eine Leitfähigkeitsänderung um mehr als 0·5%, da die Elektroden *b* oberhalb des Hahnes *III* angebracht sind und die Stelle auf die es ankommt, der untere Rand des Hahnes *III* ist. Eine solche Leitfähigkeitsänderung ist sehr leicht festzustellen.

Die Berechnung des Ergebnisses gestaltet sich folgendermassen: Die an dem Sol ausgeführte Analyse muss die Eigenschaft haben, dass ihre Auswage der Menge eines chemischen Elementes proportional ist, welches in der Lösung nur in den Kolloidteilchen vorkommt.

Bei einer solchen Analyse gebe 1 cm³ Sol c g Auswage, die nach der Überführung zur Untersuchung gelangende Probe eine Auswage von a g; φ sei das Volumen des Stückes zwischen Hahn *I* und *III* einschliesslich der beiden Hahnbohrungen in Kubikzentimeter. Dieses Volumen wollen wir spezifisches Apparatvolumen nennen.

E sei die hindurchgegangene Elektrizitätsmenge in Coulomb,
$\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit des Sols in $1/\Omega$ cm,
W die Wanderungsgeschwindigkeit des Kolloidions in cm/sec bei 1 Volt/cm,
i die Stromstärke,
q sei der Querschnitt unmittelbar unterhalb des Hahnes *III*,
f sei die Feldstärke „ „ „ „ *III*.

Wenn nun dl das in der Zeit dt von einem Kolloidion zurückgelegte Wegstück ist, dann ist $W = \frac{1}{f} \cdot \frac{dl}{dt}$; ferner gilt $f = \frac{i}{q \cdot \varkappa}$ (Ohmsches Gesetz), woraus $W = \frac{\varkappa \cdot q \cdot dl}{idt}$ und $W \cdot idt = \varkappa \cdot q \cdot dl$, integriert über die Versuchsdauer $W\int i \cdot dt = \varkappa \int q dl$. Nun ist $\int idt = E$. (Bei unseren Versuchen wird E sogar so bestimmt, dass man i als Funktion von t beobachtet und $\int idt$ daraus berechnet.) $\int q \cdot dl$ ist die Anzahl Kubikzentimeter des ursprünglichen Sols, die ebensoviel Kolloidionen enthalten, wie während des Versuchs durch den Querschnitt q hindurchgewandert sind, das ist $\left(\frac{a}{c} - \varphi\right)$, also $W \cdot E = \varkappa \left(\frac{a}{c} - \varphi\right)$

oder
$$W = \frac{\varkappa\left(\frac{a}{c} - \varphi\right)}{E}. \tag{1}$$

Im folgenden sollen noch einige notwendige Einzelheiten über den Bau und die Behandlung des Apparates angeführt werden.

Die Glasröhren, aus denen der Apparat besteht, haben einen Innendurchmesser von 8 mm. Da nun die Hähne *I*, *II*, *III* und *IV* ungefähr den gleichen Durchlass haben sollen, wie die Röhren, müssen sie, wie eine kleine Rechnung lehrt, einen Durchmesser von 30 mm aufweisen, um dicht zu schliessen. Der erste Apparat, den wir konstruierten, hatte zu kleine Hähne und wir konnten feststellen, dass die Stromstärke halb so gross war, wenn man bei geschlossenen Hähnen dieselbe Spannung anlegte wie bei offenen. Ausserdem wanderte das Sol, scheinbar wenig gehindert, durch den geschlossenen Hahn. Ganz besonders dicht muss Hahn *VI* schliessen, da ein schlechtes Schliessen dieses Hahnes nicht nur eine unerwünschte Stromverzweigung bedeutet, sondern auch infolge Kataphorese Flüssigkeit durch den Hahn hindurchtreten würde, was eine Flüssigkeitsströmung im Apparat bewirkt. Es hat sich sogar herausgestellt, dass auch ein guter Hahn für unseren Zweck nur dann dicht genug schliesst, wenn er richtig vorbehandelt ist.

Dies zeigen folgende Versuche: Der Apparat wurde mit etwa 0·1 norm. KCl-Lösung gefüllt und die Hähne *I*, *II*, *III* und *IV* geöffnet, *V* und *VI* geschlossen. An die Klemmen *a* und *a'* wurde eine Spannung von etwa 200 Volt angelegt. Dies ergab eine Stromstärke von $1{\cdot}01 \cdot 10^{-2}$ Amp. Dann wurden durch Öffnen des Hahnes *V* das Mittelstück entleert und die Hähne *I*, *II*, *III* und *IV* geschlossen. Die Stromstärke betrug noch $2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$ Amp. Dieser Wert ist viel zu gross. Es wurde daher der Hahn sorgfältig gereinigt und gefettet und der Versuch wiederholt. Nun betrug die zweite Stromstärke $7{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ Amp. Darauf wurde der Hahn *VI* dreimal umgedreht und nochmals gemessen. Die Stromstärke stieg auf $2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ Amp. nach weiterem dreimaligem Umdrehen betrug die Stromstärke $5{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$ Amp. Darauf wurde der Hahn *VI* noch sorgfältiger gereinigt und gefettet und der Versuch wiederholt: Stromstärke $3{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ Amp. Hahn dreimal umgedreht: $1{\cdot}15 \cdot 10^{-5}$ Amp.; Hahn nochmals dreimal umgedreht: $1 \cdot 10^{-4}$ Amp.

Daraus folgt, dass man den Hahn *VI* vor der Messung mit grösster Sorgfalt fetten muss und ihn erst knapp vor Beginn der Messung so schliessen soll, dass er nur eine Vierteldrehung beschreibt. Es ist ferner notwendig sich nach jedem Versuch davon zu überzeugen, ob der Hahn auch wirklich gut geschlossen hat.

Das Fetten des Hahnes geschieht folgendermassen. Der Hahn wird mit einem sauberen Leinentuch trocken gewischt, dann wird er mit einem mit Alkohol befeuchteten Wattebausch betupft und durch Betupfen mit einem trockenen Wattebausch wieder getrocknet. Zum Fetten verwendet man weisse amerikanische Vaseline. Diese wird mit dem sauberen, vorher mit Alkohol gereinigten Finger aufgetragen, so dass der ganze Hahnschliff mit einer dünnen Fettschicht bedeckt ist und zwar sowohl der Hahnstoppel als auch die Hülse. Dann wird der Hahnstoppel in die Hülse gesteckt und einigemal umgedreht. Wenn der Hahn gut gefettet ist, muss der ganze Hahn durchsichtig sein.

Beim Fetten der Hähne *I* und *III* muss man weiter darauf achten, nur so viel Fett zu verwenden als unbedingt nötig ist, da diese Hähne das spezifische Apparatvolumen begrenzen und überflüssige Fetteile dieses Volumen verkleinern würden.

Unmittelbar oberhalb des Hahnes *III* sind zwei Leitfähigkeitselektroden aus Platin eingeschmolzen. Ihre Zuleitungen sind zwei Glasröhrchen, die mit Quecksilber gefüllt

sind und deren Öffnungen b' und b'' bilden. Die Gestalt dieser Elektroden ist sehr wesentlich und wurde bei der ersten Konstruktion des Apparates verfehlt, was zu unerwünschten Erscheinungen Anlass gab. Fig. 2 zeigt die Elektroden dieses ersten Apparates. Mit diesem Apparat machten wir zuerst Überführungsversuche an einem Eisenoxydsol, das mit $LiCl$-Lösung überschichtet war. Die Leitfähigkeit des Sols änderte sich bei den ersten Beobachtungen während des Versuches. Es liess sich aber eine Konzentration der Überschichtungsflüssigkeit ermitteln, bei der diese Änderungen für eine kurze Versuchsdauer klein genug waren, um quantitative Versuche zu gestatten. Da wir aber von den Resultaten nicht besonders befriedigt waren ($W = 40{\cdot}16$, $41{\cdot}87$, $42{\cdot}26$, $40{\cdot}26 \cdot 10^{-5}$ cm/sec für dasselbe Sol) und der Apparat auch an einer Elektrolytlösung erprobt werden sollte, wurden Versuche mit einer etwa 0·01 norm. $AgNO_3$-Lösung ausgeführt. Diese wurde mit einer KNO_3-Lösung von ungefähr gleicher Leitfähigkeit überschichtet. Die im Apparat gemessene Leitfähigkeit stieg in einer Stunde um 39 %. Ausserdem trat ein kleiner weisser Klumpen im Rohre unterhalb der Leitfähigkeitselektroden auf. Bei Wiederholung des Versuches stieg die Leitfähigkeit in einer Stunde um 42 % und der weisse Klumpen trat wieder auf. Da sich die Leitfähigkeit so stark änderte, überschichteten wir die $AgNO_3$-Lösung mit $NaNO_3$-Lösung ungefähr gleicher Leitfähigkeit. Bei diesem Versuche stieg die Leitfähigkeit in 4 Minuten um 50 %. Nach einer Reihe ähnlicher Versuche wurde zur Kontrolle der ganze Apparat mit $AgNO_3$-Lösung gefüllt, um zu sehen, ob die auftretenden Leitfähigkeitsänderungen tatsächlich nur von Konzentrationsänderungen herrühren, die von der Grenzschicht ausgehend sich bis zu den Leitfähigkeitselektroden fortpflanzen oder ob noch Vorgänge massgebend sind, die sich in der unmittelbaren Umgebung der Leitfähigkeitselektroden abspielen. In der Tat stieg die Leitfähigkeit in 40 Minuten um 16·7 %, wenn man den ganzen Apparat mit 0·01 norm. $AgNO_3$-Lösung füllte. Ausserdem sank die Leitfähigkeit nach dem Ausschalten des Stroms in 40 Minuten wieder um 8 %. Daraus schlossen wir, dass an den Leitfähigkeitselektroden Elektrolyse auftrat, die alle diese Erscheinungen vortäuschte, indem die auftretenden Elektrolysenprodukte die Leitfähigkeit an der untersuchten Stelle änderten. Der weisse Klumpen, der mehrmals auftrat, war elektrolytisch abgeschiedenes Silber.

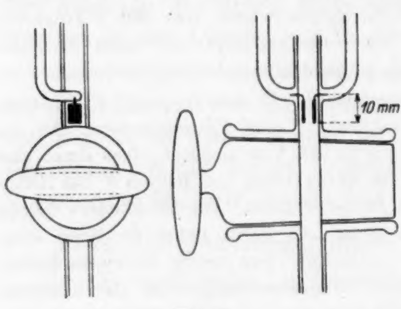


Fig. 2.

Es ging nämlich ein Strom sowohl von der einen Elektrode zur anderen, offenbar weil die Elektroden nicht genau in der gleichen Höhe angebracht waren, als auch durch die einzelnen Elektroden, indem er am unteren Ende der Elektrode aus der Flüssigkeit in die Elektrode eintrat und am oberen Ende wieder in die Flüssigkeit austrat, was durch Versuche bewiesen wurde, bei denen die Leitfähigkeitselektroden während des Stromdurchganges voneinander isoliert waren, und für die Zeit der Leitfähigkeitsmessungen der Strom ausgeschaltet war. Das Auftreten eines Stromdurchganges durch die einzelnen Leitfähigkeitselektroden ist offenbar daran gebunden, dass die an den Enden derselben auftretende Potentialdifferenz grösser ist als die Zersetzungsspannung, eine Tatsache, die wir auch experimentell geprüft haben, um uns zu überzeugen, ob nicht vielleicht noch weitere Störungen vorliegen. Dies war nicht der Fall.

Um einen verwendbaren Überführungsapparat zu erzielen, musste deshalb die Gestalt der Leitfähigkeitselektroden so abgeändert werden, dass sie in der Stromrichtung möglichst kurz sind. Fig. 3 zeigt die Elektroden. Sie bestehen aus einem Platinblech von 3×9 mm, in dessen Mitte der Zuleitungsdraht angeschmolzen ist. Das Blech ist so gebogen, dass es von oben gesehen die Gestalt eines Kreisbogens hat. Die Höhe von nur 3 mm bestimmt nun die Potentialdifferenz zwischen oberem und unterem Rand der Elektrode für das verwendete Gefälle.

Diese Elektroden haben eine genügend grosse Oberfläche, was für die Leitfähigkeitsmessungen wichtig ist, und erfüllen, wie die folgenden Versuche beweisen, die hier gestellten Anforderungen.

Es wurde der mit solchen Elektroden ausgestattete Apparat ganz mit etwa 0·01 norm. KJ-Lösung gefüllt, die Leitfähigkeit schwankte innerhalb $2^1/_4$ Stunden nur um $\pm 0{\cdot}2\,^0/_0$, das sind Schwankungen, die innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Bei Füllung mit etwa 0·01 norm. $AgNO_3$-Lösung betrugen die Schwankungen innerhalb derselben Versuchsdauer $\pm 0{\cdot}5\,^0/_0$.

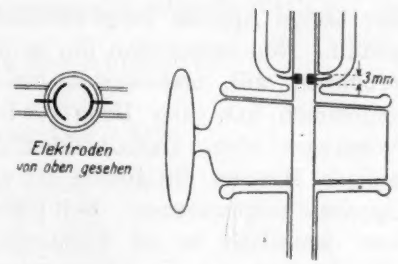


Fig. 3.

Diese Schwankungen rühren offenbar daher, dass die Leitfähigkeitselektroden durch das elektrische Feld polarisiert werden und dass diese Polarisation im Momente des Ausschaltens zurückzugehen beginnt. Wenn nun die Leitfähigkeit bei ausgeschaltetem Hauptstrom gemessen wurde, war die Polarisation während der Messung im Rückgang. Da weiter bei $AgNO_3$ die Zersetzungsspannung kleiner und daher die Polarisation der Leitfähigkeitselektroden grösser ist als bei KJ, treten bei $AgNO_3$ auch etwas grössere Schwankungen auf. Bei Eisenoxyd- und Aluminiumoxydsolen fanden sich keine Schwankungen, auch wenn man die Leitfähigkeitsmessung während des Stromdurchganges ausführte.

Während des Versuchs muss der Apparat in einer bestimmten Lage gegen das Schwerefeld sein, damit nicht beim Öffnen der Hähne die Flüssigkeit im Apparat in Bewegung gerät. Er ist während des Überführungsversuchs in einer gläsernen Thermostatenwanne durch ein eingebautes Stativ (ein zweites dient bei der analytischen Spülung) starr befestigt. Die Wanne steht auf einem eisernen Rahmen, der mit Stellschrauben versehen ist. Mit deren Hilfe kann man die Vorrichtung in die gewünschte Lage gegen das Schwerefeld bringen und es muss nur noch die richtige Lage bestimmt und am Apparat kenntlich gemacht werden. Das letztere geschieht dadurch, dass man auf die Röhren-

enden *b'* und *b''* und den Glasstab *c* eine Glasplatte legt, auf die man an den drei Stellen, auf denen sie aufliegt, solange Deckgläschen verschiedener Dicke aufklebt, bis die richtige Stellung des Apparates dadurch gekennzeichnet ist, dass diese Glasplatte horizontal liegt (mit Libelle kontrolliert).

Die richtige Lage des Apparates wird folgendermassen bestimmt: Es wird der mittlere Teil desselben bis über die Hähne *I* und *II* nach viermaligem Vorspülen mit einer etwa 1 norm. KCl-Lösung, deren Konzentration bei 25° C genau bekannt ist, gefüllt. Dabei ist darauf zu achten, dass Gasblasen, die sich besonders leicht an den Hähnen bilden, zum Aufsteigen gebracht werden. Dann wird der Apparat im elektrisch geheizten und auf 0·01° C elektrisch regulierten Thermostaten auf 25° C erwärmt und einige Male geschwenkt, um die kleinen Gasbläschen, die sich durch Erwärmung in der Flüssigkeit bilden, aufsteigen zu lassen. Darauf werden die Hähne *I* und *II* geschlossen, der übrige Apparat ausgewaschen und mit destilliertem Wasser angefüllt. Nun bringt man ihn in die Lage, deren Richtigkeit man ausprobieren will, und wartet, bis er die Temperatur des Bades angenommen hat. Der Hahn *VI* ist und bleibt während des ganzen Vorganges offen. Dann werden die Hähne *I* und *II* geöffnet, nach einigen Minuten die Hähne *III* und *IV* geschlossen und der übrige Apparat ausgewaschen. Der Inhalt des Teiles Hahn *III* bis *IV* wird nun quantitativ in ein Becherglas gespült, wozu ein eigenes Stativ (Fig. 1) dient und das Cl gravimetrisch bestimmt.

Wenn der Apparat in der richtigen Lage ist, so muss diese Bestimmung denselben Wert ergeben wie folgende Bestimmung. Nachdem man den Apparat genau ebenso mit der gleichen KCl-Lösung angefüllt und auf 25° C erwärmt hat, werden die Hähne *I* und *III* geschlossen, der Apparat ausgewaschen und der Inhalt des Teiles Hahn *I* bis *III* quantitativ in ein Becherglas gespült und das Cl gravimetrisch bestimmt. Dieses Analysenresultat ist ausserdem sehr wichtig, weil es durch die Konzentration der verwendeten KCl-Lösung dividiert, das spezifische Apparatvolumen φ (siehe oben) ergibt.

Bei der Ermittlung des spezifischen Apparatvolumens und beim Geradestellen ergaben sich folgende Werte: Es wurden etwa 10 g KCl-Lösung eingewogen und das durch Fällen erhaltene $AgCl$ bestimmt. 1 g dieser KCl-Lösung (gewogen mit Messinggewichten in Luft) gab 0·14458, 0·14451, 0·14439, 0·14448, 0·14435, d. i. im Mittel 0·14446 g $AgCl$ (Messinggewichte in Luft). Dann wurde das spez. Gewicht bei 25° C durch Interpolation aus Landolt-Börnsteins Tabellen zu

1·04525 berechnet. Bei der Bestimmung des spezifischen Apparatvolumens bekamen wir 1·18030, 1·18015, 1·18073, 1·17979, 1·18046, d. i. im Mittel 1·18029 g *AgCl* (Messinggewichte in Luft), woraus das spezifische Apparatvolumen bei 25° C zu $\varphi = 7{\cdot}8242$ cm³ berechnet wurde.

Beim Geradestellen wurde folgendermassen vorgegangen: Es wurde der Apparat, ebenso wie zur Überführung, mit Eisenoxydsol gefüllt und mit destilliertem Wasser überschichtet. Dann wurde er im Thermostaten montiert und nach dem Augenmass geradegestellt, die Hähne *I* und *II* geöffnet und wieder geschlossen. Es wurde nun die Stellung solange korrigiert, bis die über die beiden Hähne hinausdiffundierte Menge gleich war. Nun wurden die Deckgläschen auf die Glasplatte geklebt, so dass sie horizontal lag. Die genaue Bestimmung der richtigen Lage wurde darauf mit der *KCl*-Lösung ausgeführt, wobei immer nur die auf *c* (Fig. 1) liegenden Deckgläschen ausgetauscht wurden. Es standen uns Deckgläschen von der Dicke von 1·2, 1·0, 0·7, 0·25, 0·15, 0·08 mm zur Verfügung. Es ergaben sich folgende Werte:

Horizontalstellung des Apparates.

Deckglas (Millimeter)	g *AgCl* (Messinggewichte in Luft)
0	1·1835, 1·1843, 1·18385
2·4	1·17426, 1·17443
1·2	1·17842, 1·17803
0·85	1·18175, 1·18151
1·0	1·18011, 1·18043

Da die hier gefundene Grammzahl der bei der Bestimmung des Apparatvolumens gefundenen, welche 1·18029 beträgt, gleich sein soll, ist die richtige Lage durch das 1·0 mm Deckglas bestimmt.

Bei einem Überführungsversuch muss man ausser der überführten Menge auch die zur Überführung nötige Elektrizitätsmenge messen. Für die Anwendung des Silbercoulometers ist die zu messende Elektrizitätsmenge zu klein. Man muss die Stromstärke während der ganzen Versuchszeit verfolgen und sie graphisch über die Zeit integrieren. Die Stromstärkemessungen wurden in Abständen von 5 Minuten ausgeführt. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 100 Elementen.

Die Messung der Stromstärke[1]) geschieht so, dass ein Präzisions-

[1]) In einer amerikanischen Arbeit [A. Duncan, MacInnes, A. Irving, Cowperthwaite und Kenneth, C. Blanchard, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1909 (1926)] ist eine praktische, aber recht kostspielige Apparatur angegeben, die während eines ganzen Versuchs die Stromstärke automatisch mit hinreichender Genauigkeit konstant hält.

widerstand geeigneter Grösse R in den zu messenden Stromkreis geschaltet und mit Hilfe einer Poggendorffschen Kompensationsanordnung die Spannung e an den Enden des Widerstandes durch Vergleich mit einem Normalelement gemessen wird. Dann ist $i = \frac{e}{R}$.

III. Einige Messungsergebnisse.

Mit dem soeben beschriebenen Apparat wurden folgende Wanderungsgeschwindigkeiten gemessen, welche keine Standardwerte geben, sondern vor allem den Gang der Messung illustrieren sollen:

1. Die des J' in einer etwa 0·01 norm. KJ-Lösung,
2. die des Kolloidions in einem Aluminiumoxydsol mit Cl' als Gegenion,
3. die des Kolloidions in einem Eisenoxydsol mit Cl' als Gegenion.

1. Der Gehalt der KJ-Lösung wurde analog wie bei der KCl-Lösung bestimmt, es wurde nur das Jod mikroanalytisch bestimmt. Es ergab 1 g KJ-Lösung (Messinggewichte in Luft) 0·0023634, 0·0023546, d. i. im Mittel 0·0023590 g AgJ (Platingewichte in Luft). Das spez. Gewicht wurde durch Interpolation in Landolt-Börnsteins Tabellen zu 0·99842 bestimmt. Es entspricht also 1 cm³ KJ-Lösung 0·0023636 g AgJ (Platingewichte in Luft). Die Leitfähigkeit der KJ-Lösung betrug 1·4264, 1·4237, 1·4221, 1·4251, d. i. im Mittel $1{\cdot}4243 \cdot 10^{-3}$ $1/\Omega$ cm.

Es wurden ein Vorversuch und zwei Bestimmungen ausgeführt. Jedesmal wurde mit K_2SO_4-Lösung der gleichen Leitfähigkeit überschichtet und es konnte oberhalb des Hahnes IV nach beendeter Überführung kein J' festgestellt werden (mit $AgNO_3$ versetzt blieb die Lösung tyndallfrei).

Beim Vorversuch wurde nur die Leitfähigkeit verfolgt. Sie blieb bei einer Versuchsdauer von 1¼ Stunden vollständig konstant.

Bei der ersten Bestimmung betrug die durch die zeitliche Mittelbildung erhaltene mittlere Stromstärke $1{\cdot}5622 \cdot 10^{-3}$ Amp. Die nach Schliessen der Hähne und teilweisem Entleeren des Mittelstücks auftretende Nebenstromstärke betrug $4{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ Amp. Bei der Berechnung wurde als richtige Stromstärke die Differenz der beiden angenommen. Die Auswage an AgJ betrug 0·025735 g (Platingewichte in Luft). Die Versuchsdauer war 64 Minuten.

Bei der zweiten Bestimmung war die mittlere Stromstärke $1{\cdot}5659 \cdot 10^{-3}$ Amp., die Nebenstromstärke $9{\cdot}05 \cdot 10^{-6}$ Amp., die Auswage an AgJ 0·025798 g (Platingewichte in Luft) und die Versuchsdauer 64 Minuten 5 Sekunden. Die beiden Resultate waren:

$$\begin{matrix}1. \\ 2.\end{matrix} \quad W = \begin{matrix}72.97 \\ 73.55\end{matrix} \cdot 10^{-5} \text{ cm/sec bei der Feldstärke 1 Volt/cm,}$$

d. i. im Mittel **73·26 · 10⁻⁵** cm/sec.

2. Die Messungen am Aluminiumoxydsol waren weniger übereinstimmend, weil die *Al*-Analysen nicht mit der gewünschten Genauigkeit ausgeführt sind. Es wurden ein Vorversuch und zwei Bestimmungen gemacht; jedesmal wurde mit *KCl*-Lösung der gleichen Leitfähigkeit überschichtet und oberhalb des Hahnes *IV* kein *Al* gefunden. Beim Vorversuch blieb die Leitfähigkeit während der Versuchsdauer von 2 Stunden konstant. Zur genauen Gehaltsbestimmung eichten wir einen Messkolben, der bei der Marke eine Verengung hatte, selbst im Thermostaten bei 25° C. Der Inhalt dieses Kolbens bestimmt sich mit 12·3615 ± 0·0013 cm³. Die aus diesem Volumen erhaltene Menge Al_2O_3 betrug 0·33425, 0·33463, d. i. im Mittel 0·33444 g (Platingewichte in Luft). Die Leitfähigkeit betrug $4.006 \cdot 10^{-3}$ $1/\Omega$ cm. Die Stromdauer war in beiden Versuchen 114 Minuten. Die beiden Resultate waren:

$$\begin{matrix}1. \\ 2.\end{matrix} \quad W = \begin{matrix}35.5 \\ 37.4\end{matrix} \cdot 10^{-5} \text{ cm/sec bei der Feldstärke 1 Volt/cm.}$$

Im Mittel **36·45 · 10⁻⁵** cm/sec.

Sehr bemerkenswert ist, dass bei der kleinen Beweglichkeit des Kolloidions und der grossen Beweglichkeit des $K^{\cdot}$ die Leitfähigkeit während einer Versuchsdauer von 2 Stunden vollständig konstant geblieben ist.

3. Die Leitfähigkeit des Eisenoxydsols war 1·5070, 1·5130, 1·5113, d. i. im Mittel $1.5104 \cdot 10^{-4}$ $1/\Omega$ cm; 12·3615 cm³ Sol gaben bei der Analyse 0·24961, 0·24927, d. i. im Mittel 0·24944 g Fe_2O_3 (Platingewichte in Luft). Es wurden zwei Bestimmungen ausgeführt.

a) Es wurde mit *KCl*-Lösung der gleichen Leitfähigkeit überschichtet, die mittlere Stromstärke war $1.7793 \cdot 10^{-4}$ Amp., die Nebenstromstärke $3.44 \cdot 10^{-6}$ Amp., die Auswage an Fe_2O_3 0·22489 g (Platingewichte in Luft) und die Versuchsdauer betrug 117 Minuten.

b) Es wurde mit *NaCl*-Lösung der gleichen Leitfähigkeit überschichtet, die mittlere Stromstärke war $1.723 \cdot 10^{-4}$ Amp., die Nebenstromstärke $4.5 \cdot 10^{-6}$ Amp., die Auswage an Fe_2O_3 0·23930 g (Platingewichte in Luft) und die Versuchsdauer 145 Minuten 10 Sekunden. Die Resultate waren:

$$\begin{matrix}1. \\ 2.\end{matrix} \quad W = \begin{matrix}40.94 \\ 41.69\end{matrix} \cdot 10^{-5} \text{ cm/sec bei der Feldstärke 1 Volt/cm.}$$

Im Mittel **41·31 · 10⁻⁵** cm/sec.

Dass diese Werte um 2% differieren, dürfte daher rühren, dass wegen der geringen Leitfähigkeit die Nebenstromstärke 2 bis 3% der Stromstärke ausmachte. Sie zeigen aber, dass das Resultat unabhängig ist von dem Kation der Überschichtungsflüssigkeit, da, falls eine solche Abhängigkeit bestünde, das zweite Resultat das kleinere sein müsste.

IV. Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, dass die Methode der direkten Beobachtung der Grenzschicht zur genauen Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit eines Ions in einer vorgegebenen Lösung nicht verwendbar ist, sondern nur in Spezialfällen zu brauchbaren Schätzungen führt.

2. Bei der Besprechung der Methode der ultramikroskopischen Beobachtung einzelner Teilchen wurde hervorgehoben, dass sich die Anwendbarkeit dieses Verfahrens nur auf sehr kleine Konzentrationen erstreckt.

3. Es wurde ein Überführungsapparat beschrieben, der zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidionen besonders geeignet ist. Ferner wurde für denselben eine Beziehung zwischen den gewonnenen Daten abgeleitet, welche unmittelbar die gesuchte Wanderungsgeschwindigkeit ergibt.

4. Die Vorteile des Apparates sind:

a) Die Kontrolle, ob an der Stelle, wo der zu analysierende Teil von der übrigen Flüssigkeit getrennt wird, die Lösung unverändert geblieben ist, geschieht durch Leitfähigkeitsmessungen. Dies hat den Vorzug der weitaus grösseren Genauigkeit und der mühelosen Durchführbarkeit. (Diese beiden Vorteile sind auch für die Untersuchung an Elektrolyten von gleicher Bedeutung.)

b) Das Sol wird wegen der Verwendung von Überschichtungsflüssigkeiten im Apparat nicht geflockt, was die Entnahme zur quantitativen Analyse erleichtert.

c) Die Produkte der Elektrolyse an den Elektroden gelangen nicht in die zu untersuchende Flüssigkeit.

5. Es wurden Überführungen ausgeführt, deren Beschreibung die geschilderten Vorteile erkennen lässt.

Weitere Untersuchungen mit diesem Apparate sind am Institut im Gange.

Kinetik der katalytischen Dehydrogenisation des Dekahydronaphthalins.

Von

N. D. Zelinsky und **A. A. Balandin.**

(Aus dem Laboratorium für organische Chemie an der I. Universität Moskau).

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 12. 26.)

Zur Zeit gibt es noch keine Theorie, die restlos die katalytischen Erscheinungen oder auch nur den Spezialfall der heterogenen Hydrogenisations- und Dehydrogenisationskatalyse erklären kann. Um eine solche Theorie zu entwickeln, ist es nötig, ein möglichst ausführliches quantitatives Erfahrungsmaterial zu sammeln. Zu diesem Zweck wurden unsere Untersuchungen vorgenommen.

Unter Ergänzung unserer älteren Beobachtungen haben wir uns zunächst auf den Fall der Dehydrogenisation des Dekahydronaphthalins

$$C_{10}H_{18} = C_{10}H_8 + 5\,H_2$$

beschränkt. Qualitativ war bereits[1]) die Fähigkeit des Dekahydronaphthalins festgestellt worden, sowohl in seiner cis- wie trans-Form, in Gegenwart von Platin und Palladium sich leicht zu dehydrogenisieren.

Eine Untersuchung dieser Erscheinung auch von der quantitativen Seite bildet der Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Die von Zelinsky und Pawlow[2]) angewandte Methode benutzend, haben wir die Dehydrogenisation in Beziehung auf die Temperatur, die Aktivität verschiedener Katalysatoren und den Einfluss des Überschusses eines Reaktionsprodukts verfolgt.

Zugleich wurde beabsichtigt, durch kinetische Messungen die von einem von uns ausgesprochene Ansicht über den Mechanismus der Wirkung des Katalysators[3]) zu prüfen und vielleicht etwas zu erweitern und auch andere Fälle der Dehydrogenisation der cyclischen Kohlenwasserstoffe in Zusammenhang miteinander zu bringen.

---

[1]) Zelinsky und Turowa-Pollak, Ber. **56**, 1723 (1923); **58**, 1298 (1925).

[2]) Ber. **56**, 1249 (1923); **57**, 669 und 1066 (1924).

[3]) Zelinsky und Turowa-Pollak Ber. **59**, 156 (1926).

I.

Dekahydronaphthalin (Poulenc Frères) wurde gereinigt mittels Destillation bis auf 193°, zweimal mit rauchender Schwefelsäure (7%) und verdünnter Lauge behandelt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wurde es über metallischem Natrium destilliert und die Fraktion Sdp. 188° bis 191° (734 mm) gesammelt: $n_{17 \cdot 5} = \mathbf{1 \cdot 4782}$; $d_4^{20} = \mathbf{0 \cdot 8884}$. Das Präparat stellt sicherlich ein Gemisch von cis- und trans-Form dar (deren Konstanten nach Hückel: cis: $n_D^{20} = 1 \cdot 4805$, Sdp. 193°; $d_4^{20} = 0 \cdot 8952$; trans: $n_D^{20} = 1 \cdot 4705$, Sdp. 185°; $d_4^{20} = 0 \cdot 8715$ sind) mit einer überwiegenden Menge der cis-Form.

Das Dekahydronaphthalin wurde mittels Durchleiten über platinierte (30%) aktive Holzkohle der Dehydrogenisation unterworfen. 8 g des Katalysators (Länge der Schicht 40 cm) wurde in einer Röhre von 15 mm Durchmesser eingeführt; die Länge des elektrischen Ofens betrug 70 cm. Die Methode[1]) wurde etwas geändert: für das Sammeln des Wasserstoffs wurde anstatt eines Kolbens ein Eudiometer für kleinere Gasmengen und Messzylinder für grössere Gasmengen genommen. Die Ablesungen wurden jede Minute in folgender Weise ausgeführt: wenn der Sekundenzeiger 20 Sekunden zeigte, wurden in die Röhre 0·1 cm³ Dekahydronaphthalin aus der Bürette eingeführt; bei 40 Sekunden weitere 0·1 cm³; bei 50 Sekunden wurde die Temperatur am Thermometer, bei 60 Sekunden der Stand des Eudiometers abgelesen. In solcher Weise konnte man von der Gleichmässigkeit der Zufuhr des Stoffes und der Temperatur in jeder Minute überzeugt sein und zugleich wurde eine grosse Zahl von Messungen des Gasvolumens erhalten, wobei zufällige Schwankungen vermieden werden konnten. Ein Beispiel der Notierungen aus der Mitte eines Versuchs führen wir hier an:

Tabelle 1. Aus dem Versuch Nr. 4.

Zeit	Temperatur in Grad	Bürette in Kubikzentimetern	H_2 in Kubikzentimetern
3 Std. 15 Min.	249	47·0	245
3 „ 16 „	249·5	47·2	294
3 „ 17 „	249·5	47·4	340
3 „ 18 „	249·5	47·6	387
3 „ 19 „	249·5	47·8	435
3 „ 20 „	249·5	48·0	482

[1]) Zelinsky und Pawlow, loc. cit.

Die Temperaturschwankungen während der Versuche betrugen maximal 2°, gewöhnlich viel weniger. Das Gasvolumen wurde für jede Messung auf den Normalzustand reduziert.

Die Ergebnisse aller Messungen werden an dieser Stelle nicht angegeben, um die Arbeit nicht zu überladen; im folgenden seien nur die Resultate mitgeteilt.

Wenn wir die Zeit in Minuten als Abszisse, die zugehörigen Wasserstoffvolumina als Ordinaten auftragen, so müssen wir bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Stoffzufluss gerade Linien erhalten, deren Tangente die Geschwindigkeit des Prozesses unter diesen Versuchs-

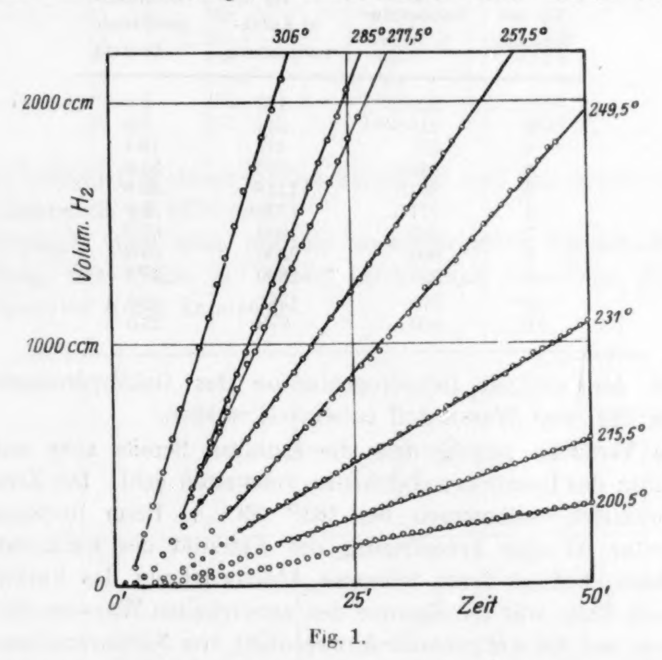


Fig. 1.

bedingungen darstellt. Tatsächlich liegen die Punkte auf solchen Geraden, und nur im Anfang, wenn der Vorgang noch nicht stationär geworden ist, zeigen sie eine Krümmung nach unten. Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden Punkte auf der Geraden ausgewählt, deren Abstand voneinander einer Zeit von ungefähr 20 Minuten entsprach. Auf der Fig. 1 sind diese Ergebnisse einer Versuchsserie (Versuche 1 bis 8) als Beispiel angegeben.

Vor dem Anfange[1]) wurde chemisch reiner Wasserstoff bei der

[1]) Die Gasdichtigkeit des Apparates wurde vor und nach jedem Versuch kontrolliert.

Temperatur dieses Versuchs im Laufe einer Stunde durchgeleitet, dann wurde der Hahn gesperrt, der unmittelbar bei dem mit einer Bürette versehenen und zum Katalysatorrohre führenden T-Rohr sich befand, und der Versuch selbst wurde angefangen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefasst; die Wasserstoffvolumenwerte (*NTP*) sind auf 4 cm³ Dekahydronaphthalin, das im Laufe von 20 Minuten durchgeleitet wurde, bezogen.

Tabelle 2.

Nr. des Versuchs	Temperatur in Grad	H_2 in Kubikzentimetern	Dehydrogenisation in Prozent
1	200·5	127	4·4
2	215·5	247	8·8
3	231	471	16·4
4	249·5	910	31·6
5	257·5	1118	38·8
6	277·5	1726	59·9
7	285	1938	67·3
8	306	2550	88·5
9	333	2850	98·9
10[1])	278	1281	44·5
11	250	678	23·5

Bei der völligen Dehydrogenisation des Dekahydronaphthalins mussten 2881 cm³ Wasserstoff entwickelt werden.

Die Versuche zeigen, dass die Katalyse bereits sehr nahe am Siedepunkt des Dekahydronaphthalins vonstatten geht. Die Zersetzung wird praktisch vollkommen bei 333° (99 %). Beim Rückgang der Temperatur ist eine Erniedrigung der Aktivität des Katalysators zu beobachten, bedingt durch teilweise Abschwächung des Katalysators. In keinem Falle war die Flamme des entwickelten Wasserstoffs leuchtend, was auf die weitgehende Abwesenheit von Nebenreaktionen, der tieferen Zersetzung des Moleküls hinwies. Der Dehydrogenisationsprozess verläuft sehr glatt.

Das gesammelte Katalysat roch nach Naphthalin; es wurde bis 193° destilliert und hatte dann $n_{19} = 1{\cdot}4865$. Das Produkt wurde nun im Wasserstoffstrome über derselben *Pt*-Kohle bei 160° reduziert; der Naphthalingeruch verschwand völlig. $n_{19} = \mathbf{1{\cdot}4768}$; $d_4^{20} = \mathbf{0{\cdot}8869}$. Somit konnte man bei niedriger Temperatur das Dekahydronaphthalin regenerieren.

[1]) Rückgang der Temperatur.

Das regenerierte Dekahydronaphthalin wurde jetzt über auf Asbest aufgetragenen Platinschwarz geleitet (30 %, Schichtlänge 40 cm, 8 g). Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

Tabelle 3.

Nr. des Versuchs	Temperatur in Grad	Kubikzentimeter H_2 in 20 Min. aus 4 cm³ Dekalin	Dehydrogenisation in Prozent
14[1]	200·5	37·1	1·3
13	205·5	51·0	1·8
15	231	134	4·7
12	249·5	220	7·7
16	258	386	13·4
17	277·5	624	21·7
18	305	1029	35·8
19	332	1442	50·1

Bei völliger Dehydrogenisation berechnet sich das Gesamtvolumen des Wasserstoffs zu 2876 cm³.

Vergleicht man diese mit der vorhergehenden Versuchsserie, so sieht man, dass Platin auf Asbest beträchtlich schwächer als Platin auf aktivierter Kohle katalysiert.

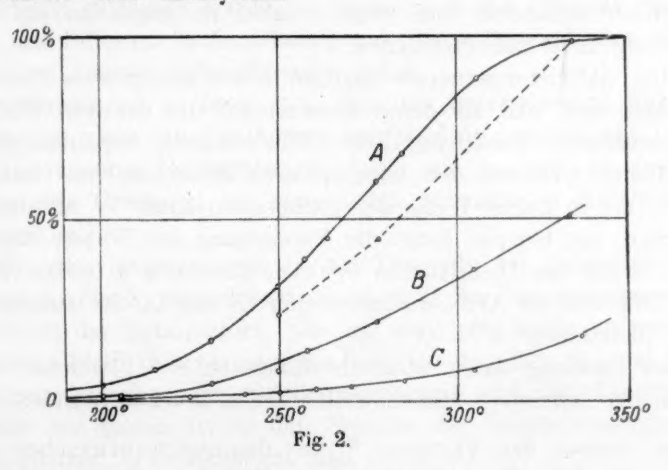


Fig. 2.

Auf der Fig. 2 ist A die Kurve des entwickelten Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur in Gegenwart der platinierten Kohle, und B dieselbe beim Platinasbest.

---

[1]) Die Versuchsnummern sind überall nach der Reihenfolge der Ausführung der Versuche angegeben.

II.

Wir wollen nun die Ergebnisse, die für den Temperaturverlauf der Dehydrogenisationsgeschwindigkeit erhalten wurden, näher betrachten. Die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur kann[1]) durch die Formel von Arrhenius $k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$ wiedergegeben werden.

Nach der Theorie von Trautz[2]) ist k_0 bei homogenen Reaktionen die gesamte Zahl der Zusammenstösse der Gasmoleküle und Q die sogenannte Aktivierungsenergie.

In unserem Falle ist über die Konstante k_0 noch nichts bestimmtes auszusagen. Sie hängt von zu vielen Faktoren ab, wie der Oberflächengrösse und noch einer Reihe von anderen Umständen, die ihrerseits vom Mechanismus des Zusammenstosses und auch von dem Zustande der Oberfläche bedingt sind. Es ist selbstverständlich, dass bei verschiedenen, wenn auch aus den gleichen Stoffen bestehenden Katalysatoren diese Grössen in Abhängigkeit von ihren Zubereitungsbedingungen verschieden sind. Aber diese Bedingungen zu reproduzieren ist sehr schwer, haben sie doch im Momente der Zubereitung kolloidalen Charakter. So können wir hier die Grösse k_0 schwer analytisch behandeln und werden daher im folgenden auf ihre Betrachtung nicht näher eingehen.

Die Aktivierungsenergie dagegen bietet ein grosses theoretisches Interesse dar, weil sie einen Hinweis auf die passiven Widerstände der chemischen Reaktionen gibt. Wie bekannt, verlaufen chemische Reaktionen zwischen den homöopolaren Molekülen mit Geschwindigkeiten, die in keiner Weise der „treibenden Kraft" — Affinität — entsprechen; ein Beispiel dazu: die Vereinigung des Wasser- und Sauerstoffs. Nach den Theorien von Trautz, Perrin u. a. ist die Affinität U eine Differenz der Aktivierungsenergien Q_1 und Q_2 der entgegengerichteten Reaktionen: $U = Q_2 - Q_1$.

Im Einklang damit zeigt der Ausdruck $e^{-\frac{Q}{RT}}$, welcher Bruchteil der in der Zeiteinheit zusammenstossenden Moleküle wirklich reagiert. Daher stammt der Faktor $e^{-\frac{Q}{RT}}$ in der Arrheniusschen Formel. Wenn wir diese Formel auf unseren Fall der Dehydrogenisation des Dekahydronaphthalins anwenden, so erhalten wir folgende Reihe berechneter und beobachteter Werte:

[1]) Vgl. Christiansen, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 91 (1922), wo Ergebnisse von ungefähr 50 homogenen Reaktionen zusammengefasst sind.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **96**, 1 (1916).

Tabelle 4.

Dekahydronaphthalin-Platinkohle.

$k_0 = 7{\cdot}128 \cdot 10^{10}$, $Q = 18890$ cal.

Temperatur in Grad C	H_2 in Prozent	
	ber.	beob.
200·5	4·6	4·4
215·5	8·7	8·8
231	15·7	16·4
249·5	31·2	31·6
257·5	40·3	38·8
277·5	77·4	(59·9)

Dekahydronaphthalin-Platinasbest.

$k_0 = 2{\cdot}203 \cdot 10^{10}$, $Q = 18990$ cal.

Temperatur in Grad C	H_2 in Prozent	
	ber.	beob.
200·5	1·3	1·3
215·5	1·7	1·8
231	4·3	4·7
249·5	8·5	7·7
258	11·4	13·4
277·5	21·6	21·7

Diese Tabellen führen zu folgenden Schlüssen:

1. Die Formel von Arrhenius ist auf die Reaktionen der katalytischen Dehydrogenisation anwendbar. Da diese aber sich auf die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur bezieht, so müssen wir schliessen, dass die gemessene Geschwindigkeit die einer chemischen Reaktion ist. Denn wenn die Geschwindigkeit auch nur in relativem Masse bei den verschiedenen Temperaturen gemessen wurde, so treten doch die Einflüsse von Adsorption und Diffusion in den Hintergrund, die ja ihrerseits nur wesentlich kleinere Temperaturkoeffizienten haben.

Andererseits ist es bekannt[1]), dass die katalysierende Fähigkeit eines Körpers nicht mit der Adsorptionsfähigkeit parallel geht.

2. Aus unseren Beobachtungen folgt, wie es auch zu erwarten war, dass die Grösse k_0 bei verschieden zubereiteten Katalysatoren verschieden ist.

3. Die Aktivierungsenergie Q, als Tangente des Neigungswinkels der Geraden (Fig. 3) ausgedrückt, steht nicht im Zusammenhange mit der Aktivität des Katalysators. Das auf aktivierte Kohle aufgetragene fein verteilte Platin beschleunigt die Reaktion ungefähr $3^1/_2$ mal besser als Platinasbest, aber die Aktivierungsenergie und der Temperaturkoeffizient der beiden ist in den Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit der gleiche: $Q = 18890$ cal. und 18990 cal.[2]).

---

[1]) Vgl. Freundlich, Kapillarchemie 1923, S. 1186.

[2]) Eine analoge Erscheinung ist bereits von Pease und Purdum (Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1435 (1925) konstatiert worden, die feststellten, dass bei der Hydrogenisation des Benzols in Gegenwart des Kupfers (Ausbeute an Cyclohexan 39 % bei 225°) die Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Kupferkatalysatoren verschiedener Aktivität fast identisch sind.

4. Nicht weniger Interesse aber bietet der Umstand, dass der Temperaturkoeffizient bei erhöhten Temperaturen von der Arrheniusschen Formel abweicht. Am übersichtlichsten kann man das graphisch darstellen. Tragen wir (Fig. 3) auf die Abszissenachse $\frac{1}{T}$ und auf Ordinatenachse den Logarithmus der prozentualen Menge des entwickelten Wasserstoffs auf, so sollen wir nach der Arrheniusschen Formel eine Gerade bekommen. Die Tangente seines Neigungswinkels ist nichts anderes wie die Aktivierungsenergie Q durch 4·57 dividiert. Solch eine Gerade wird tatsächlich erhalten, aber sie geht nur bis zu einer bestimmten Temperatur. Bei weiterer Temperatursteigung bemerken wir ein wesentlich langsameres Wachsen der Menge des entwickelten Wasserstoffs.

Bei ungefähr 270° $\left(\frac{1}{T} = 0{\cdot}00185\right)$ ist ein Knickpunkt zu beobachten. Das ist ein Hinweis darauf, dass mit dem Katalysator etwas geschehen ist. Seine Aktivität hat sich verringert.

Die Existenz eines solchen Knickpunktes wird durch eine von Zelinsky und Turowa-Pollak[1]) ausgesprochene und experimentell begründete Vorstellung begreiflich. Bei 270° beginnt ein tiefgreifender Zerfall des Dekahydronaphthalins und eine in Form eines Kohlehäutchens sich bildende dünnste Schicht (die bei einer kurzdauernden Arbeit mit dem Katalysator durch chemische Analyse fast gar nicht entdeckt werden kann) überdeckt die katalysierende Oberfläche.

Es ist charakteristisch, dass der Knickpunkt bei dem untersuchten System von Substrat und Katalysator immer bei derselben Temperatur auftritt. Es folgt aus dieser Vorstellung, dass einmal ein oberhalb 270° benutzter Katalysator dauernd geschwächt sein muss. In der Tat erhält man nach Rückkehr zu tieferen Temperaturen um etwa 30% niedrigere Geschwindigkeiten (vgl. Versuche 4 und 11), während bei Vermeidung von Temperaturen über 270° eine Rückkehr zu niedrigen Temperaturen wieder zu den alten Umsätzen führt (vgl. Versuche 12 bis 16, welche absichtlich nicht in der Reihenfolge der steigenden Temperaturen ausgeführt wurden). Daraus folgt also, dass bei ungefähr 270° die Katalysatoroberfläche eine nicht umkehrbare Veränderung erleidet, die bei niedrigeren Temperaturen nicht eintritt. Ganz Analoges war auch bei den Versuchen von Zelinsky und Pawlow[2]) zum Ausdruck gekommen. Dort hatte man die Dehydrogenisation des Cyclohexans

[1]) Ber. 59, 156 (1926).
[2]) Loc. cit.

über Palladium gemessen und zwar bei Temperaturen, die von 360° ausgehend fielen. Die erhaltene Kurve war identisch mit der, welche sich beim Wiederanstieg der Temperatur ergab, aber abweichend (niedriger verlaufend) von der, die eine reine Katalysatoroberfläche geliefert hatte. Demnach bildet sich das Kohlehäutchen in merkbaren Mengen bei niedriger Temperatur nicht; unterhalb 270° kann es nur nach lange dauernder Wirkung des Katalysators nachgewiesen werden, eine Inaktivierungserscheinung[1]), die auch bei der dauernden Dehydrogenisation des Dekahydronaphthalins bei niedrigen Temperaturen sich bemerkbar macht, worauf im folgenden hingewiesen wird.

An dieser Stelle wollen wir auch in Tabellen und Figuren die Ergebnisse der Arbeiten[2]) von Zelinsky und Pawlow (Tabellen 5 und 7) anführen. Auch hier beobachten wir die Anwendbarkeit der Arrheniusschen Formeln bis zu einer bestimmten Temperaturgrenze, jenseits deren die Vergiftung einsetzt.

Tabelle 5 enthält die Zahlenergebnisse einer Beobachtungsreihe mit Cyclohexan und Platinasbest, Tabelle 6 einer mit Platin auf Kohle[3]).

Tabelle 5.
Cyclohexan-Platinasbest.
$k_0 = 1{\cdot}122 \cdot 10^9$. $Q = 18040$ cal.

Temperatur in Grad C	H_2 in Prozent	
	ber.	beob.
151	0·6	0·4
164	1·0	1·0
175	1·6	1·6
184·5	2·5	2·5
199·5	4·7	4·4
213·5	8·2	8·6
228·5	14·4	14·9
242·5	23·5	23·5
248·5	28·8	29·0
264·5	48·5	46·8
281·5	64·9	69·9

Tabelle 6.
Cyclohexan-Platinkohle.
$k_0 = 1{\cdot}12 \cdot 10^9$. $Q = 18040$ cal.

Nr. des Vers.	Temperatur in Grad C	H_2 in Prozent	
		ber.	beob.
55	193	3·6	3·9
56	223	11·7	10·3
57	248	28·4	28·9

Auch hier ist bei beiden Katalysatoren die Aktivierungswärme die gleiche.

---

[1]) Zelinsky und Turowa-Pollak, loc. cit.

[2]) Ber. **56**, 1249 (1923); **57**, 669 (1924).

[3]) Zur Durchführung der Versuchsserie Nr. 55 bis 57 hat uns ein Katalysator von minderer Aktivität, als bei der Dehydrogenisation des Dekahydronaphthalins, gedient 25% *Pt*, 8 g des Katalysators, Schichtlänge 50 cm; Geschwindigkeit des Durchleitens 5·7 cm³ Cyclohexan in 20 Minuten).

Eine Reihe analoger Beobachtungen an anderen Systemen enthält die Tabelle 7. In dieser Tabelle sind die Beobachtungen immer nur bis zur Temperatur der eintretenden Vergiftung mitgeteilt. Die darüber hinausliegenden Versuche zeigt neben den anderen die Fig. 3; immer tritt bei einer gewissen Temperatur diese irreversible Veränderung des Katalysators auf. Versuche Nr. 55 bis 57 sind durch × bezeichnet.

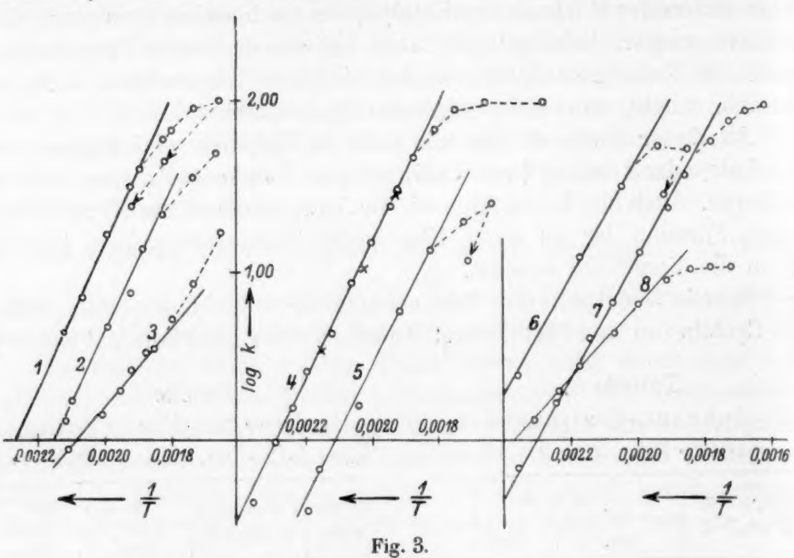


Fig. 3.

1 Dekahydronaphthalin, *Pt*-Kohle.
2 Dekahydronaphthalin, *Pt*-Asbest.
3 Dekahydronaphthalin, *Ni*-Asbest.
4 Cyclohexan, *Pt*.
5 Piperidin, *Pt*.
6 Piperidin, *Pd*.
7 Cyclohexan, *Pd*.
8 Cyclohexan, *Ni*.

Tabelle 7.

Cyclohexan-Palladiumasbest.
$k_0 = 5{\cdot}754 \cdot 10^7$. $Q = 15300$ cal.

Temperatur in Grad C	H_2 in Prozent	
	ber.	beob.
151	0·7	0·7
172	1·7	1·7
194	3·9	4·1
209	6·5	6·6
229	12·4	12·8
251	23·5	24·5
267·5	37·7	37·7
289	63·7	60·1

Cyclohexan-Nickelasbest.
$k_0 = 1{\cdot}143 \cdot 10^2$. $Q = 9710$ cal.

Temperatur in Grad C	H_2 in Prozent	
	ber.	beob.
160	1·4	1·4
174·5	2·0	2·1
190	2·9	2·9
211	4·7	4·3
229	6·7	6·7
251	10·1	9·2

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Piperidin-Platinasbest.

$k_0 = 5{\cdot}00 \cdot 10^6$. $Q = 19930$ cal.

Temperatur in Grad C	H_2 in Prozent	
	ber.	beob.
148	0·07	0
185·5	0·4	0·4
190	0·6	0·7
218	2·6	1·6
249·5	5·8	6·0
278	15·2	13·3

Piperidin-Palladiumasbest.

$k_0 = 6{\cdot}026 \cdot 10^8$. $Q = 16250$ cal.

Temperatur in Grad C	H_2 in Prozent	
	ber.	beob.
151	2·5	2·5
187	11·3	12·4
216	32·4	32·4
243	53·8	55·0

III.

Die Betrachtung der obigen Tabellen gibt einen interessanten Hinweis auf die Veränderlichkeit der Aktivierungsenergie bei den untersuchten Reaktionen. Bis jetzt ist die systematische Untersuchung der Q-Werte nur sehr selten zu finden, während das Aufstellen einer, wenn auch nur empirischen Gesetzmässigkeit für die Aktivierungsenergie sehr wichtig wäre, da diese eine der beiden Grössen ist, welche die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen bestimmen.

Das an dieser Stelle angeführte Erfahrungsmaterial erlaubt es, wenigstens für die bis jetzt von uns untersuchten Dehydrogenisationsreaktionen cyclischer Kohlenwasserstoffe, folgenden Satz auszusprechen: „Bei der heterogenen Katalyse verändert sich die Aktivierungsenergie (und entsprechend der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit) bei einer und derselben Verbindung, wenn man Katalysatoren von verschiedener chemischer Natur anwendet; sie bleibt praktisch unverändert, wenn man verschiedene Verbindungen und ein und denselben Katalysator nimmt. Die Aktivierungsenergie steht mit grösserer oder minderer Katalysatoraktivität nicht in Zusammenhang.“ Dies wird aus der Zusammenfassung in der Tabelle 8 und auch aus der Fig. 3 ersichtlich, wo die Geraden mit den gleichen Katalysatoren parallel verlaufen.

Tabelle 8.

	Pt-Asbest	*Pt*-Kohle	*Pd*	*Ni*
Dekahydronaphthalin . .	18990	18890	—	9990
Cyclohexan.	18040	18040	15300	9710
Piperidin	19930	—	16250	—
Mittel $Q =$	18990	18460	15780	9850

Die Aktivierungsenergie ist am grössten beim Platin (im gemeinsamen Mittel 18725 cal.), dann folgt die beim Palladium (15780 cal.) und endlich die beim Nickel (9850 cal.).

Nachdem diese Gesetzmässigkeit von uns festgestellt war, haben wir versucht, sie an der Kombination Dekahydronaphthalin-Nickel wiederzufinden, mit dem Erfolg, dass unsere Erwartung vollkommen bestätigt wurde. Die Versuche wurden mit 8 g Nickel ausgeführt, das durch Reduktion bei 315 bis 340° aus einem auf Asbest niedergeschlagenen Oxyd erhalten war (72% Nickel in Nickelasbest. Schichtlänge des Katalysators 40 cm, Geschwindigkeit des Zutropfens 0·2 cm³/Minute mit einem Dekahydronaphthalin von $n_{10} = 1·4835$, $d_4 = 0·8988$).

Die Reaktionsgeschwindigkeiten, gemessen als Tangente des Neigungswinkels der entwickelten Wasserstoffmenge wie in Fig. 1, gibt folgende:

Tabelle 9.

Nr. des Versuchs	Temperatur in Grad C	Kubikzentimeter H_2 in 20 Min.	H_2 in Prozent	
			beob.	ber.
58	205	25·8	0·88	0·88
61	240	55·9	1·92	1·99
59	250	75·8	2·60	2·40
60	260	88·5	3·04	2·87
62	270	98·9	3·39	3·42
63	285	153	5·25	(4·39)
64	305	242	8·30	(6·28)
65	335	500	17·15	(9·23)
Rückgang der Temperatur:				
66	270	103	3·53	3·42
67	240	57	1·96	1·99
68	225	42	1·44	1·48

Bei völliger Dehydrogenisation berechnet sich das Wasserstoffvolumen gleich 2916 cm³.

Beim Vergleich dieses Falles mit den früheren fällt eine Abweichung ins Auge: bei den letzteren zeigte die Kurve der beobachteten Werte, bei höheren Temperaturen eine Abweichung im Sinne zu geringer Geschwindigkeiten, der Katalysator wurde durch das Kohlenstoffhäutchen vergiftet und zwar dauernd.

Hier ist das Gegenteil der Fall: oberhalb 270° steigt die beobachtete Geschwindigkeit stärker als der Arrheniusschen Formel entspricht, und beim Rückgang der Temperatur gelangt man wieder zu den alten Werten. Auch hier ist die Abweichung auf eine Nebenreaktion zurückzuführen, die aber hier keine Kohlenstoffabscheidung liefert; vielmehr

ergab hier das gebildete Gas bei 270° einen Gehalt von 8·3% Methan, während es bei 240° aus reinem Wasserstoff bestand.

Die Abweichung kann daher zweifellos auch hier einer Nebenreaktion zugeschrieben werden, wenn auch deren Wesen noch näherer Aufklärung bedarf.

Graphisch sind die erhaltenen Ergebnisse auf der früher schon angeführten Fig. 2 (Kurve C) und Fig. 3 dargestellt. Die Berechnung ergibt die Werte $Q = 9990$ cal. und $k_0 = 3{\cdot}63 \cdot 10^4$, die unterhalb 270° brauchbar sind. Die Werte sind in Tabelle 8 angeführt.

Beim Vergleich dieses Falles mit den früher untersuchten fällt die geringe Geschwindigkeit der Dehydrogenisation in Gegenwart von Nickel ins Auge, und tatsächlich zeigte das nach der Ausführung aller Versuche gesammelte Katalysat $n_{20} = 1{\cdot}4890$. Somit erweist sich das Nickel, ebenso wie im Falle des Cyclohexans, als ein viel weniger aktiver Dehydrogenisationskatalysator, wie Platin. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ist auch sehr niedrig, was durch den niedrigen Wert von Q ausgedrückt wird.

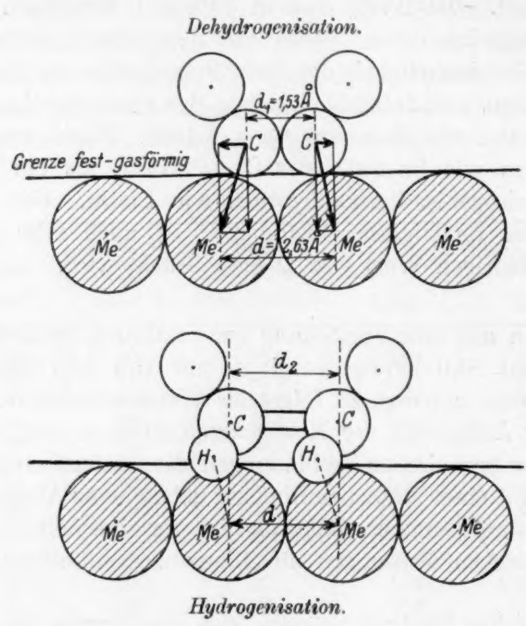
Man kann nun eine Vorstellung zur Erklärung des Umstandes, dass die Grösse der Aktivierungsenergie Q nur von dem Katalysator und nicht vom Stoffe abhängt, in folgender Weise entwickeln.

Aus der Additivität der Molekularrefraktionen folgt, dass in den Molekülen der organischen Verbindungen der Abstand d_1 zwischen den Zentren der mit einer einfachen Bindung gebundenen Atome des Kohlenstoffs als konstant genug erscheint und ist er wahrscheinlich dem mittels röntgenoskopischen Messungen am Diamant ermittelten ($d_1 = 1{\cdot}53$ Å) nahe gleich.

Bei doppelter Bindung befinden sich die Zentren der Kohlenstoffatome wahrscheinlich weiter voneinander als bei einfacher Bindung, denn erstens ist die Molekularrefraktion solcher Verbindungen erhöht, sie besitzt ein konstantes positives Inkrement für die Doppelbildung, zweitens zeigt auch die Grösse $M\omega$ von Batschinsky[1] (Untersuchung der inneren Reibung), die der Van der Waalsschen b proportional ist und die nach der Additivitätsregel sich berechnen lässt, auch ein konstantes positives Inkrement für die Doppelbindung und drittens sind die Bildungswärmen der ungesättigten Verbindungen kleiner als die der gesättigten. Aber die Abstände $C = C$ scheinen auch konstant genug in verschiedenen Verbindungen und gleich d_2 zu sein.

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 690, 692 (1913).

Wenn nun infolge Veränderung der Konfiguration unter veränderten energetischen Bedingungen die einfache Bindung zur doppelten auseinandergeschoben wird, so können die Wasserstoffatome nicht mehr zurückgehalten werden, sondern treten automatisch aus dem Molekül aus, wobei sich gleichzeitig eine Umgruppierung der Valenzbindungen vollzieht. Mit anderen Worten: man kann sich die Ursache der Dehydrogenisation als eine Auseinanderschiebung der Kohlenstoffatome aus einer bestimmten Lage in eine andere ebenfalls bestimmte vorstellen.



Hydrogenisation.

Fig. 4.

Solch eine Auseinanderschiebung — Deformation — kann durch das Kristallgitter eines Katalysators verwirklicht werden, indem auf der Gitteroberfläche jedes benachbarte Metallatom je ein benachbartes Kohlenstoffatom des Moleküls (wenn auch vermittels des mit an diesem Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms) zu sich heranzieht (siehe Fig. 4); d. h. die Adsorption mit bestimmten Stellen der Moleküle ist ein unumgängliches erstes Stadium der heterogenen Katalyse. Wenn dies der Fall ist, ist es zu solcher Auseinanderschiebung nötig, dass die Zentren der Atome des Gitters sich auch in einem ganz bestimmten Abstande *d* voneinander befinden, welcher durch die Grösse der

Abstände bei der $C-C$- und $C=C$-Bindung und durch das Gesetz der Abnahme der anziehenden Kraft mit der Entfernung bedingt ist. Und zwar muss d allerdings grösser als d_1 sein, damit die Auseinanderschiebung der Kohlenstoffatome bis zur Doppelbindung verwirklicht werden kann, aber es darf sich nicht viel von d_2 unterscheiden; denn falls d zu gross wird, so kann die Kohlenwasserstoffmolekel infolge der schnellen Abnahme der anziehenden Kraft mit der Entfernung nur mittels eines und nicht mittels zweier Atome Kohlenstoff adsorbiert sein.

Die Prüfung dieser Annahme an verschiedenen Elementen des natürlichen Systems führt dazu, dass tatsächlich nur die Elemente, deren geringster Abstand zwischen den Atomzentren in den engen Grenzen von 2·472 bis 2·794 Å (oder 2·633 Å ± 6%) röntgenoskopisch gemessen sich befindet, Katalysatoren der Hydrogenisation oder Dehydrogenisation darstellen. Aus den 37 untersuchten festen Elementen liegen nur bei 15 die d in den genannten Grenzen. Sie sind in der folgenden, nach Atomnummern geordneten Liste[1]) unterstrichen:

Li 3·02; *Be* 2·216 und 2·282; *C* 1·53; *Na* 3·72; *Mg* 3·186 und 3·174; *Al* 2·860; *Si* 2·348; *K* 4·50; *Ca* 3·94; *Ti* 2·878 und 2·956; (*V* 2·64); (*Cr* 2·496); *Fe* 2·472 und 2·54; *Co* 2·514; *Ni* 2·474; *Cu* 2·552; *Zn* 3·030 und 2·656; *Ge* 2·436; *Zr* 3·20; (*Mo* 2·72); *Ru* 2·614 und 2·686; *Rh* 2·700; *Pd* 2·794; *Ag* 2·884; *Cd* 3·428 und 2·960; *Sn* 2·80; *Sb* 3·02; *Ce* 3·64; *Ta* 2·833; (*W* 2·732); *Os* 2·644 und 2·714; *Jr* 2·704; *Pt* 2·770; *Au* 2·874; *Pb* 3·480; *Bi* 3·47; *Th* 3·540.

Man muss aber aus den unterstrichenen die Elemente weglassen, die aus ihren Oxyden nur bei hoher Temperatur reduziert werden können. Es ist wohl bekannt, dass die zu hohe Temperatur die Katalysatoren inaktiviert, wofür neuerdings Taylor[2]) eine interessante Erklärung gibt. Deshalb sind einige Elemente *V*, *Cr*, *Mo*, *W* zu streichen, sie sind in der Liste eingeklammert. Die anderen unterstrichenen und nur diese stellen Hydrogenisations- und Dehydrogenisationskatalysatoren dar.

Wenn wir nun annehmen, dass die Energie, die erforderlich ist, um die Atome $C-C$ bis auf $C=C$ auseinanderzuschieben, nichts anderes ist als die Aktivierungsenergie (eine Annahme, die sehr natürlich erscheint), so bekommen wir ohne weiteres die oben gefundene

---

[1]) Die Zahlen sind der Zusammenfassung von W. P. Davey, „The radii of atoms and ions" Chemic. Rev. II. 1925, 349 entnommen. Die zwei Werte geben den Abstand in zwei verschiedenen Richtungen.

[2]) Journ. Phys. Chem. **30**, 145 (1926).

empirische Gesetzmässigkeit. Da tatsächlich der Abstand, welcher der Differenz zwischen den Lagen der Kohlenstoffatome in einfacher und Doppelbildung entspricht und über den hier Arbeit geleistet wird, konstant bleibt, so ist diese Arbeit ihrem absoluten Werte nach nur noch eine zunehmende Funktion der Ladungen des Atomrumpfes des Kohlenstoffs im Molekül des der Katalyse unterworfenen Stoffes und der positiven Metallionen. Da aber die Ladung der mit einfacher Bindung gebundenen Kohlenstoffatome konstant bleibt, so muss die geleistete Arbeit nicht vom Kohlenwasserstoff abhängen, sondern nur eine symbathe Funktion der Gitterenergie des Katalysators sein. Das ist die mögliche Erklärung.

Man kann aber ferner auf die Grösse der Kristallgitterenergie annäherungsweise aus der Schmelztemperatur schliessen. Nach diesem Kennzeichen haben wir eine zunehmende Reihe *Ni*, *Pd*, *Pt* und eine analoge zunehmende Reihe der Aktivierungsenergien, was wiederum mit unserer Annahme zusammenstimmt.

Tabelle 10.

Metall	Schmelztemperatur in Grad	Aktivierungsenergie
Ni	1450	9850
Pd	1550	15780
Pt	1755	18725

Nach dieser Vorstellung erklärt sich der Knickpunkt (vgl. Fig. 3) — die Erscheinung des Kohlehäutchens — dadurch, dass bei erhöhter Temperatur die Amplitude der Metallatome mit den an ihnen befestigten Kohlenstoffatomen so gross werden kann, dass eine weitere Verschiebung bis $C \equiv C$ eintritt mit Bildung solcher Verbindungen, die leicht kondensieren[1]), was zur Inaktivierung der Katalysatoroberfläche führt.

Was nun den bei niedrigeren Temperaturen eintretenden Hydrierungsprozess anlangt, so sei zunächst daran erinnert, dass er zur Dehydrierung ganz im Verhältnis von Vereinigung von Molekeln zur Dissoziation steht, in dem eines Paares umkehrbarer Reaktionen, die zu einem Gleichgewicht führen. Seine Deutung ergibt sich in Analogie zu dem früheren folgendermassen:

Die Atome des adsorbierten und deformierten Wasserstoffmoleküls, die durch die Metallatome angezogen sind, befinden sich voneinander

[1]) N. D. Zelinsky, Compt. rend. **177**, 882 (1923).

in einem Abstand d, der dem der Atome im Gitter des Metalls entspricht und der sehr nahe gleich ist dem Abstand d_2 der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome, die ihrerseits in ähnlicher Weise von den Metalloberflächen adsorbiert sind.

Infolge der engen Nachbarschaft, in welcher jetzt die Atome von Kohlenstoff und Wasserstoff sich befinden und unter anderen energetischen Bedingungen als bei Dehydrogenisation (niedrige Temperatur), wird die Hydrogenisation auf der Katalysatoroberfläche verwirklicht. So verläuft wahrscheinlich dieser Prozess bei allen chemischen Formen mit ungesättigter Bindung.

Das Problem der Dehydrogenisation ist damit freilich nur für ihre einfachen Vertreter gelöst, es gibt Momente, die es wesentlich komplizieren können: Erstens Ringsysteme, die weniger oder mehr als 6 Atome Kohlenstoff im Kern enthalten, erleiden keinen regelmässigen Dehydrogenisationsprozess, und zweitens verlaufen bei erhöhter Temperatur die Kontakterscheinungen zwischen Katalysator und Stoff so energisch, dass sie einen tiefgreifenden Zerfall der Moleküle erzeugen. Das tritt am stärksten beim Nickel in Erscheinung, und so erweisen sich auch von diesem Gesichtspunkte aus Palladium und Platin als die geeignetsten Metalle für die Untersuchung der Kinetik der Dehydrogenisationsprozesse.

IV.

Zweifellos bietet auch die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit der Berührung des Stoffs mit dem Katalysator erhebliches Interesse. Solche Veränderung kann durch Regulierung des Durchleitens des Stoffs über dem Katalysator verwirklicht werden.

Zu diesem Zwecke wurde das Dekahydronaphthalin der Dehydrogenisation unter den oben beschriebenen Bedingungen unterworfen, indem die Durchleitungsgeschwindigkeit in jedem einzelnen Versuche konstant blieb, aber in verschiedenen Versuchen bis zum Verhältnis 1:8 verändert wurde. Die Versuche wurden bei 218° und 243° durchgeführt, und zwar mit einem Dekahydronaphthalin von $n_{20} = 1.4828$ und $d_4^{20} = 0.8937$, Sdp. 191°, unkorr. Es wurden jedesmal 10 cm³ insgesamt verwendet und damit die Zahlen der Tabelle 11 erhalten. Als Katalysator wurde Platinkohle (10 g) genommen.

Es fällt in die Augen, dass die Geschwindigkeit der Dehydrogenisation auch nicht annähernd der Verweilzeit des Dampfes im Katalysatorraume proportional wächst. Das ist wichtig für die bekannte

Tabelle 11. Einfluss der Durchleitungsgeschwindigkeit des Dekahydronaphthalins auf den Dehydrogenisationsvorgang. (*Pt*-Kohle, 30%, 10 g, Schichtlänge 40 cm.)

Nr. des Versuchs	Kubikzentimeter Dekahydronaphthalin in 1 Minute	Kubikzentimeter H_2 in 20 Min.	Dehydrogenisation in Prozent	Nr. des Versuchs	Kubikzentimeter Dekahydronaphthalin in 1 Minute	Kubikzentimeter H_2 in 20 Min.	Dehydrogenisation in Prozent
218° C				243° C			
24	0·05	86	11·9	29	0·05	186	25·7
20	0·10	149	10·3	28	0·10	335	23·1
21	0·15	175	8·1	27	0·15	449	20·1
22	0·20	219	7·6	26	0·20	541	18·7
23	0·40	350	6·0	25	0·40	747	12·9

Laboratoriumserfahrung, dass man nur mit sehr langsamem Überleiten vollständigen Umsatz erzielen kann. Andererseits geben die Versuche auch einen wichtigen Hinweis darauf, dass für den Vergleich der Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren gleiche Durchleitungsgeschwindigkeit verwendet werden muss. Doch braucht das nur annähernd zu geschehen, da Verdopplung der Geschwindigkeit das Resultat nur um 25% ändert.

Die kinetischen Verhältnisse sind hier dem Anschein nach zu verwickelt und konnten bis jetzt durch eine Formel von nicht empirischem Charakter nicht ausgedrückt werden. Die Formeln von Wegscheider[1]) und von Bodenstein für die Adsorptionskatalyse sind in diesem Falle nicht anwendbar.

V.

Weitere Versuche sollten den Einfluss der Reaktionsprodukte auf die Dehydrogenisationskinetik klären. Wie Zelinsky[2]) gezeigt hat, sind die katalytischen Prozesse, die mittels feinverteiltem Platin und Palladium verwirklicht werden, bei niedrigeren Temperaturen umkehrbar, und deshalb muss unter diesen Bedingungen die Berechnung der Kinetik bei den dazwischenliegenden Temperaturen kompliziert sein, da man auch die Adsorptionsgleichgewichte in Rechnung ziehen muss.

An dieser Stelle teilen wir nur die experimentellen Ergebnisse mit, ohne auf die Frage nach dem Adsorptionsfaktor einzugehen.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 577 (1900).
2) Ber. **45**, 3678 (1912).

Zum Dekahydronaphthalin wurden verschiedene Mengen chemisch reines Naphthalin zugefügt, und für die erhaltenen Lösungen, die der Dehydrogenisation bei 243° unterworfen werden sollten, auch das spez. Gewicht und der Brechungsindex bestimmt.

Die Resultate sind aus der Tabelle 12 zu ersehen.

Tabelle 12.

Nr. des Versuchs	Gewichtsprozent des Dekahydronaphthalins	Kubikzentimeter H_2 in 20 Minuten aus 4 cm^3 Lösung	d_4^{20} in der Ausgangslösung	n_{20} in der Ausgangslösung
32	100	490	0·8937	1·4828
31	92·4	400	0·8985	1·4917
30	84·5	321	0·9076	1·5017

Ausserdem wurde der Brechungsindex bei den folgenden Lösungen gemessen:

95·0%: $n_{20} = 1·4885$; 89·6%: $n_{20} = 1·4958$; 84·7%: $n_{20} = 1·5013$.

Der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex $\frac{dn}{dt} = -0·0006$. Der Katalysator (Platinkohle) wurde nach den vorigen Versuchen nicht gewechselt. Die Kontrollprüfung seiner Aktivität (Versuch 32) zeigte, dass er nicht mehr als 10% seiner Aktivität verloren (vgl. Versuch 26) hat, trotz der Tatsache, dass er sieben Versuche mit insgesamt 70 cm^3 Dekahydronaphthalin und Naphthalinlösung durchgeführt hat.

Wir sehen (Tabelle 12), dass der Zusatz eines der Reaktionsprodukte der Dehydrogenisation (Naphthalin) dieselbe in hohem Masse erniedrigt, während ein Überschuss an Wasserstoff, wie es scheint, eine solche Wirkung nicht ausübt[1]).

Die Versuche mit höheren Naphthalinkonzentrationen konnten nicht ausgeführt werden, da bei 22° die Löslichkeit des Naphthalins im Dekahydronaphthalin nur 17% beträgt. Dieser Wert wurde durch Bestimmung ihres Brechungsindex einer gesättigten Lösung gefunden, der $n_{25} = 1·5005$ betrug. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist positiv und sehr hoch.

Infolge der unter den Versuchsbedingungen beschränkten Löslichkeit des Naphthalins haben wir zu einer ähnlichen Untersuchung Cyclohexan-Benzolgemische verwandt, die ineinander vollkommen löslich sind.

Als Katalysator wurde frisch dargestellte Pt-Kohle (30%) ge-

---

[1]) Wie es aus der Mitteilung von Zelinsky und Turowa-Pollak zu sehen ist [Ber. **58**, 1298 (1925)].

nommen in einer Menge von 8 g, Schichtlänge 40 cm. Das Durchleiten geschah unter den üblichen Bedingungen, und zwar bei 230°. Zugleich mit der Dehydrogenisationsbestimmung wurde auch der Brechungsindex der Ausgangslösungen gemessen. Die Resultate sind in der Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13.

Nr. des Versuchs	C_6H_{12} Gewichsprozent	Kubikzentimeter H_2 in 20 Minuten aus 4 cm^3 Lösung	n_{25} der Ausgangslösung
35	100	306	1·4236
43	100	285	1·4236
42	97·2	267	1·4250
41	89·8	237	1·4284
37	74·3	169	1·4378
36	47·8	118	1·4568
38	21·1	76	1·4784
39	8·67	49	1·4894
40	2·08	21	1·4955
—	0	0	1·4977

Die graphische Darstellung dieser Resultate ist auf Fig. 5 gegeben.

Somit erweist sich, dass auch Benzol die Menge des entwickelten Wasserstoffs beträchtlich herabsetzt; das geschieht aber nur bei geringem Benzolgehalt. Die Kurve ist sehr eigenartig, und die Erniedrigung der Wasserstoffentwicklung äussert sich nicht durch eine Gerade. Besonders fällt die Konvexität der rechten Seite der Kurve auf. Andererseits ist die Kurve auf der Cyclohexanseite ähnlich der der Dekahydronaphthalin-Naphthalinmischungen.

Dieselben Versuche wurden mit denselben Stoffen und demselben Katalysator bei 260° ausgeführt. Die Menge des entwickelten Wasserstoffs ist natürlich infolge der erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend höher, aber die Abhängigkeit der Dehydrogenisation von der Konzentration des Benzols in der Lösung bleibt unverändert. Die Resultate sind in der Tabelle 14, die Kurve auf Fig. 5 angeführt.

In allen Versuchen mit Cyclohexan und Benzol wurde für die Menge des in 20 Minuten entwickelten Wasserstoffs eine Korrektur um — 10 cm^3 gemacht, damit begründet, dass die Dämpfe der Reaktionsprodukte, die aus dem Apparat nach dem Durchgang des Kühlers nicht völlig kondensierten und teilweise in den Messzylinder eintraten. Diese ihren absoluten Werten nach sehr geringe Korrektur wurde aus einem Blindenversuch entnommen (Nr. 54), indem reines Benzol durchgeleitet war; nach der Einstellung des stationären Zustandes wurden

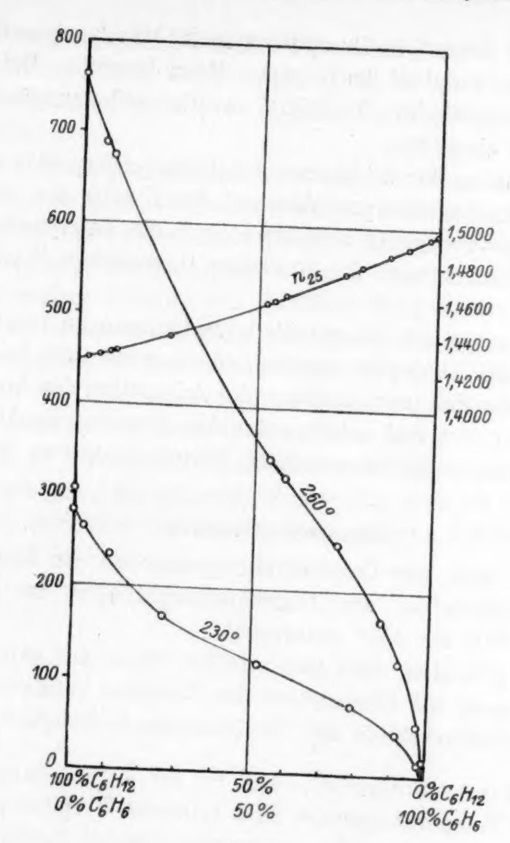


Fig. 5.

Tabelle 14.

Nr. des Versuchs	C_6H_{12} Gewichtsprozent	Kubikzentimeter H_2 in 20 Minuten aus 4 cm³ Lösung	n_{25} der Ausgangslösung
44	100	760	—
46	94·0	687	1·4265
45	91·3	673	1·4282
47	45·9	345	1·4580
48	41·4	334	1·4619
49	26·0	253	1·4742
50	13·6	170	1·4853
51	8·42	124	1·4909
52	2·76	56	1·4952
53	0·815	16	1·4974
—	0	0	—

dennoch 10 cm³ Benzol in Dampfform in 20 Minuten gesammelt. Das Wasser in dem Rezipient hatte einen Benzolgeruch. Bei Versuchen mit Dekahydronaphthalin (Kp. 191°) wurde selbstverständlich diese Korrektur nicht eingeführt.

Die Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse zeigt, dass der Einfluss der Zusätze der Reaktionsprodukte auf die Kinetik ein komplizierter ist; jedenfalls unterscheidet sich kinetisch die katalytische Dehydrogenisation von der formell ihr ähnlichen thermischen Dissoziation bedeutend.

Da, wie es aus den mitgeteilten Ergebnissen zu ersehen ist, die Kinetik durch die Adsorptionserscheinungen wesentlich beeinflusst ist, schreiten wir zur Zeit zum Studium der Adsorption der Ausgangs- und Endprodukte der von uns untersuchten katalytischen Reaktionen unter Bedingungen, die möglichst von allen übrigen Faktoren frei sind.

Zusammenfassung.

Es wurde nach der Durchströmungsmethode die Kinetik der Dehydrogenisationskatalyse des Dekahydronaphthalins im Temperaturintervall von 200° bis 350° untersucht.

Es wurde gefunden, dass feinverteiltes Platin auf aktivierter Kohle beträchtlich besser als Platinasbest die Reaktion katalysiert.

Der Temperaturverlauf der Reaktionsgeschwindigkeit k ist durch die Arrheniussche Formel $k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$ bis $\sim 270°$ darstellbar, oberhalb welcher Temperaturgrenze eine teilweise Vergiftung der Katalysatoroberfläche durch Produkte des weitgreifenden Zerfalls eintritt.

Die grössere oder mindere Aktivität des Katalysators, welche von seinen Zubereitungsbedingungen abhängt, beeinflusst nur die Grösse k_0, bleibt auf die Aktivierungsenergie Q dagegen ohne Einfluss.

Dieselben Verhältnisse sind bei den früher untersuchten Systemen Cyclohexan—Platin, Cyclohexan—Palladium, Cyclohexan—Nickel, Piperidin—Platin, Piperidin—Palladium wiederzufinden.

Es wurden die Konstanten der Arrheniusschen Formel für diese Stoffsysteme berechnet, aus deren Zusammenstellung der Satz folgt, dass bei der heterogenen Katalyse sich die Aktivierungsenergie bei einem und demselben Substrat verändert, wenn man Katalysatoren verschiedener chemischer Natur anwendet; sie bleibt praktisch unverändert, wenn man für verschiedene Substrate aber ein und denselben Katalysator nimmt. Im Mittel beträgt Q für *Pt* 18725, *Pd* 15780, *Ni* 9850 cal./Grammol.

Zur weiteren Prüfung wurde die Dehydrogenisation des Dekahydronaphthalins über Nickel untersucht und ein Q-Wert sehr nahe zu den oben angeführten gefunden; im letzten Falle gibt es aber noch eine Nebenreaktion.

Es wird eine Vorstellung entwickelt für die Dehydrogenisation: der Übergang der Kohlenstoffatome aus einer einfachen in eine doppelte Bindung beruht auf einer Auseinanderschiebung derselben vermittels des Kristallgitters des Katalysatormetalls; es wird daneben auf die Wichtigkeit einiger konstitutiven Einflüsse hingewiesen.

Es wurde ferner der Einfluss der Durchleitungsgeschwindigkeit des Dekahydronaphthalins über Platinkohle auf den Dehydrogenisationsvorgang und der Einfluss des Überschusses des Naphthalins verfolgt. Der Einfluss eines der Reaktionsprodukte auf die Dehydrogenisation wurde auch an Cyclohexan-Benzollösungen gemessen. Dabei wurde gefunden, dass die Adsorptionsgleichgewichte hier als sehr wichtig erscheinen; sie bedürfen aber noch einer näheren Untersuchung.

Die Verwendung der Salicylsäure als Ursubstanz bei kalorimetrischen Messungen.

Von

Ernst Cohen, P. E. Verkade, Saburo Miyake, J. Coops jr. und J. A. v. d. Hoeve.

(Eingegangen am 16. 3. 27.)

Einleitung.

Nachdem die Untersuchungen der letzten Jahre zu der Überzeugung geführt hatten, dass, falls es sich um die Ermittlung von Verbrennungswärmen handelt, die genaue Bestimmung der Verbrennungswärmen von einer oder mehreren Ursubstanzen als erstes Desideratum zu betrachten ist, sind derartige Studien von mehreren Seiten zur Hand genommen[1]).

Im Gegensatz zu manchen andern Forschern haben Verkade und Coops darauf hingewiesen, dass es notwendig ist, nicht nur die Verbrennungswärme einer einzigen Ursubstanz festzulegen, sondern wenigstens zwei derartige Stoffe genau zu untersuchen. Als zweite Ursubstanz, neben Benzoesäure, haben sie auf Grund ihrer einschlägigen Messungen die Salicylsäure empfohlen[2]). Da nun von Ernst Cohen und v. Dobbenburgh[3]) nachgewiesen wurde, dass diese Säure eine nicht zu vernachlässigende Menge Vakuolenwasser enthalten kann, falls man dieselbe ohne spezielle Fürsorgen aus Wasser kristallisiert, und dass dieses Wasser sich durch Trocknen im Vakuum über P_2O_5 nicht ohne weiteres entfernen lässt, erhob sich die Frage, ob die wenigen Bemerkungen, die Verkade und Coops in ihrer soeben zitierten Arbeit betreffs der Vorgeschichte der von ihnen untersuchten Präparate gemacht hatten, als genügend zu betrachten waren, falls es sich um die Darstellung eines vollständig wasserfreien Salicylsäurepräparats handelt.

Eine genaue Vorschrift zur Darstellung eines Standardpräparats hatten sie ja in der genannten Abhandlung nicht gegeben.

---

1) Literatur bei P. E. Verkade, Chem. Weekbl. **21**, 13 (1924).

2) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **43**, 561 (1924).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 37 (1925); **119**, 247 (1926).

Während wir später auf spezielle Punkte zurückzukommen beabsichtigen, beschränken wir uns hier darauf, die Resultate unserer Untersuchung nach der angedeuteten Richtung mitzuteilen: es wurde der Beweis erbracht, dass tatsächlich die Bestimmung der Verbrennungswärme eines Salicylsäurepräparats, das ohne weiteres aus Wasser kristallisiert wurde, ganz beliebige Werte liefern kann. Zur Beruhigung sei hier von vornherein betont, dass, falls die Säure nach dem Umkristallisieren aus Wasser aus trockenem Äther kristallisiert wird, man für die Verbrennungswärme stets dieselbe Zahl findet und zwar die, welche Verkade und Coops seinerzeit dafür ermittelt haben.

Gang der Untersuchung.

§ 1. Die verschiedenen Präparate, von welchen hier die Rede sein wird, stellten wir in Utrecht bzw. in Rotterdam dar, wo die kalorimetrischen Messungen im Laboratorium der dortigen Handelshochschule ausgeführt wurden und zwar unter Verwendung desselben Instrumentariums, das auch Verkade und Coops bei ihren früheren Bestimmungen verwendet hatten. Waren die Präparate in Utrecht dargestellt, so überführten wir dieselben nach Rotterdam in gut verschlossenen, vorher scharf getrockneten Glasflaschen. Nach Abschluss der kalorimetrischen Bestimmungen wurde der nicht benutzte Teil der Präparate in derselben Art und Weise nach Utrecht zurückgebracht, wo wir dann deren Löslichkeit in trockenem Benzol bei 30·00° C[1]) ermittelten. Dies geschah genau so, wie es von Ernst Cohen und v. Dobbenburgh früher ausführlich beschrieben wurde[2]). Deren Mitteilung werden wir hier mittels der Buchstaben A. C. D. andeuten. Sämtliche Löslichkeitsbestimmungen wurden von Saburo Miyake ausgeführt. Die Namen, welche hinter den Namen der Präparate aufgeführt sind, geben an, wer das betreffende Präparat dargestellt hatte.

Die verwendeten Präparate.

§ 2. Die kalorimetrisch untersuchten Salicylsäurepräparate waren folgende:

A. Standardpräparat (Miyake). Eine neu erhaltene Menge Salicylsäure (Kahlbaum, für kalorimetrische Bestimmungen) wurde aus trocknem Äther (A. C. D. § 1c) umkristallisiert (A. C. D. § 2, 2), über

---

[1]) Nicht bei 30·50° C der Temperatur, bei welcher Ernst Cohen und v. Dobbenburgh gearbeitet hatten.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 37 (1925).

P_2O_5 im Vakuum während einiger Wochen aufgehoben und täglich feingerieben.

B. Ätherpräparat I (v. d. Hoeve). Dasselbe wurde in ganz derselben Art und Weise dargestellt wie A. Am 9. Oktober brachte man das lufttrockne Präparat über P_2O_5 und bestimmte in flachen Wägeröhrchen, in welchen eine dünne Schicht ausgebreitet war (etwa 7 g), von Zeit zu Zeit eventuelle Gewichtsänderungen. Vor der Einwage war die Säure mehrmals verrieben worden. So wurde gefunden: 12. Oktober 43·9791; 19. Oktober 43·9789; 20. Oktober 43·9789; 21. Oktober 43·9790 g.

C. Ätherpräparat II (v. d. Hoeve). Ganz wie B. Am 11. Oktober in das Vakuum eingeführt (Gewicht etwa 5 g); gefunden: 16. Oktober 39·7814; 19. Oktober 39·7810; 20. Oktober 39·7809; 21. Oktober 39·7812; 22. Oktober 39·7814 g.

D. Wasserpräparat I (v. d. Hoeve). Die Säure war langsam aus der wässerigen Lösung kristallisiert worden. Nachdem man die Kristalle auf einem gehärteten Filter von der Lösung getrennt hatte, liess man dieselben auf einer Glasplatte lufttrocken werden. Sodann brachte man die Masse in einen Vakuumexsikkator und nach einiger Zeit zerrieben wir die Kristalle und hielten dieselben während 3×24 Stunden über P_2O_5 in vacuo. Als das Gewicht konstant geworden war, hoben wir einen Teil (etwa 10 g) als „Wasserpräparat I" auf. Es wurde für das Gewicht (inkl. dem Wägegläschen) gefunden: 23. Oktober 44·4869; 24. Oktober 44·4867; 26. Oktober 44·4866 g. Den übrigen Teil (etwa 10 g) zerrieben wir einige Male und trockneten ihn gleichfalls bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über P_2O_5. Gefunden wurde: 26. Oktober 43·4416; 28. Oktober 43·4366; 29. Oktober 43·4363; 30. Oktober 43·4363 g.

E. Wasserpräparat II (v. d. Hoeve). Mit diesem Namen bezeichnen wir den zuletzt genannten Teil unseres Präparats.

F. Wasserpräparat, auf Eis abgeschreckt (v. d. Hoeve). Wir spülten Eis mit destilliertem Wasser ab, und gossen auf 1 kg Eis eine kochend gesättigte wässerige Lösung von etwa 30 g Salicylsäure. Das Kristallisat wurde abgesaugt und an der Luft getrocknet. Sodann brachte man es in vacuo, zerrieb es 2×24 Stunden später und trocknete es im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz.

G. Wasserpräparat. Unser Präparat E. liessen wir, nachdem es mehrmals zerrieben war, noch während einer Woche im Vakuum über P_2O_5 stehen; das so behandelte Präparat wollen wir G nennen.

Ausserdem untersuchten wir noch:

H. Präparat „Kahlbaum für kalorimetrische Bestimmungen" (neue Sendung). Dasselbe war grob kristallinisch; es wurde ohne weiteres zerrieben und während 12 × 24 Stunden im Vakuum über P_2O_5 aufgehoben.

J. Präparat Poulenc („Standard pour calorimétrie"). Am 12. November kristallisierten wir dieses Präparat schnell aus Wasser. Dabei wurde die Lösung fortwährend gerührt (Verkade). Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser brachten wir es in vacuo über P_2O_5, ohne es vorher zu zerreiben. Am 14., 17. und 24. November bestimmten wir die Verbrennungswärme dieses Präparats.

K. Das Präparat J wurde ohne weiteres während 6 Stunden auf 100—105° erwärmt (Verkade).

L. Ein anderer Teil des Präparats J wurde zunächst zerrieben und sodann während 6 Stunden auf 100—105° erwärmt (Verkade).

Die Ergebnisse.

§ 3. Die Ergebnisse der Bestimmungen der Verbrennungswärme der verschiedenen Präparate sind in unserer Tabelle 1 zusammengefasst. Bevor wir zur Verbrennung schritten, machten wir jedes Präparat stets möglichst homogen.

Nachdem die Präparate nach Utrecht zurückgebracht waren, ermittelte man deren Löslichkeit in trockenem Benzol (Miyake). Das verwendete Benzol war in der früher beschriebenen Weise (A. C. D. § 1b) vorbehandelt worden. Die so gefundenen Löslichkeiten sind gleichfalls in der Tabelle 1 verzeichnet.

§ 4. Zunächst weisen wir darauf hin, dass die Verbrennungswärme der Präparate A, B und C, welche sämtlich aus trockenem Äther kristallisiert waren, gleich derjenigen ist, welche Verkade und Coops für Präparate sehr verschiedener Herkunft fanden, nämlich 5242 g/cal.$_{15°}$ pro Gramm (Luft). Die Tatsache, dass eine genügende Übereinstimmung besteht zwischen den Werten, welche wir in den verschiedenen Bestimmungen mit jedem dieser Präparate fanden, weist darauf hin, dass dieselben homogen waren. Hiermit stimmt auch die Tatsache überein, dass die an verschiedenen Proben ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen in trockenem Benzol gut stimmende Zahlenwerte lieferten.

§ 5. Ganz anders wird indes das Bild bei den Präparaten D, E, F und J, welche aus Wasser kristallisiert waren. Diese liefern ohne Ausnahme Werte für die Verbrennungswärme, welche viel zu niedrig sind. Ausserdem aber gehen die Zahlenwerte, welche für ein und dasselbe Präparat in verschiedenen Versuchen erhalten wurden, häufig

Tabelle 1.

Name des Präparats	Verbrennungswärme in g/cal.$_{15°}$ (Luft)		Löslichkeit bei 30·0° C in trockenem Benzol Gramm in 100 g gesättigter Lösung.	
			Erste Bestimmung	Zweite Bestimmung
A	5243·1 5242·3 5244·7	**5243·4**	0·98^{2}	0·98^{2}
B	5242·4 5244·5	**5243·4**	0·98^{2}	0·97^{5}
C	5239·9 5243·6	**5241·7**	0·97^{9}	0·98^{2}
D	5232·8 5232·6 5237·3 5232·4	**5233·8**	0·98^{5}	1·00^{0}
E	5237·4 5229·7 5230·0 5229·4	**5231·8**	0·99^{2}	0·97^{7}
F	3.-4. Nov. 5219·7 5223·3 5216·3 14. Nov. 5240·8 5240·8 5228·0 5232·0	**5228·7**	1·00^{1}	1·00^{8}
G	5235·6 5232·1 5235·1 5242·0	**5236·2**	—	—
H	5243·1 5242·5 5244·4 5239·6	**5242·4**	—	—
J	5222·1 5216·8 5221·9	**5220·3**	—	—
K	5231·4 5233·8	**5232·6**	—	—
L	5237·8 5238·0	**5237·9**	—	—

sehr weit auseinander. Dieses beweist, dass die Proben, welche der nämlichen Masse entnommen sind, nicht dieselbe Zusammensetzung besitzen. Dies leuchtet ohne weiteres ein, wenn wir überlegen, dass es wohl unmöglich sein dürfte, 2—4 Gewichtspromille Wasser homogen über die Kristalle zu verteilen.

Hiermit in Übereinstimmung ist die Tatsache, dass die Löslichkeitswerte in trockenem Benzol gleichfalls untereinander Differenzen aufweisen. Dass diese Wasserpräparate höhere Werte liefern, als Ätherpräparate, ist in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Arbeit von Ernst Cohen und v. Dobbenburgh.

§ 6. Sehr instruktiv sind die Bestimmungen mit den Präparaten K und L: erwärmen auf 100—105° C genügt nicht zum völligen Entfernen des Vakuolenwassers. Der ausgesprochene Unterschied in den Verbrennungswärmen des verriebenen Präparats L und des nicht verriebenen K zeigt ferner, dass beim Zerreiben — wie es wohl nicht anders zu erwarten war — ein Teil der Vakuolen geöffnet worden ist. Zweifelsohne würde es möglich sein, ein Präparat mit normaler Verbrennungswärme herzustellen durch abwechselndes Zerreiben und Erwärmen.

§ 7. Ferner lenken wir die Aufmerksamkeit auf unser Präparat H, von dessen Vorgeschichte uns nur bekannt ist, dass es in der Fabrik aus Wasser kristallisiert wurde. Die weiteren Manipulationen, welchen es dort unterworfen war, sind uns nicht bekannt. Es liefert indes Werte für die Verbrennungswärme, die mit denen, welche Verkade und Coops dafür früher fanden, identisch sind.

§ 8. Zusammenfassend ergibt sich, dass Präparate, welche in letzter Instanz aus Wasser kristallisiert wurden, selbst nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz in vacuo über P_2O_5 bzw. nach dem Erwärmen auf 100—105° C während 6 Stunden, ohne weiteres niemals als Standardpräparate zur Verwendung gelangen dürfen, da dieselben stets Werte der Verbrennungswärme liefern, die als zufällige zu betrachten sind. Präparate dagegen, welche in letzter Instanz aus trockenem Äther kristallisiert wurden, liefern konstante Werte, die identisch sind mit den von Verkade und Coops gefundenen, welche aus Äther bzw. Chloroform in letzter Instanz kristallisiert waren.

Zusammenfassung.

Es wurde nachgewiesen, dass, falls man Salicylsäure als „Ursubstanz“ zur Bestimmung von Verbrennungswärmen benutzen will, die Vorschriften zur Darstellung eines solchen Präparats, speziell was

dessen letzte Kristallisation betrifft, schärfer angegeben werden müssen, als bisher geschehen ist. Es stellte sich nämlich heraus, dass nur dann konstante reproduzierbare Werte zu erwarten sind, falls diese letzte Kristallisation aus trockenem Äther stattgefunden hat. Welche anderen Lösungsmittel dafür eventuell in Betracht kommen, ist noch näher festzustellen. Die Störungen, welche beim Kristallisieren aus Wasser eintreten, finden ihre Erklärung in dem Zurückbleiben von Vakuolenwasser in den Kristallen, das sich weder durch Trocknen im Vakuum über P_2O_5, noch durch sechsstündiges Erwärmen auf 100 bis 105° C daraus entfernen lässt.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Rotterdam, Laboratorium der Niederländischen Handelshochschule.
November 1925.

Bücherschau.

Handbuch der Physik, herausgegeben von H. Geiger und K. Scheel. Band XIV: Elektrizitätsbewegung in Gasen, redigiert von W. Westphal. Julius Springer, Berlin 1927. Preis brosch. M. 36.—, geb. M. 38.10.

Das erste Kapitel „Unselbständige Entladung zwischen kalten Elektroden" wurde von Hildegard Stücklen bearbeitet; beginnt mit der Behandlung der Sättigungsströme bei Volumenionisation, Diffusion, Ionisation in Kolonnen; dann folgt Entladung bei teilweise selbständiger Strömung und die Ionisation durch Stoss und Schwankungserscheinungen derselben. Das zweite Kapitel behandelt die Ionisation durch glühende Körper, Austrittsarbeiten, Schroteffekt. Beide Kapitel scheinen mir der Aufgabe, die Literatur in gedrängter Kürze zu bewältigen und das wesentliche herauszuarbeiten, gerecht zu werden. — Das gleiche trifft für das dritte Kapitel „Flammenleitfähigkeit" nicht zu. Herr Westphal hat hier offenbar das bewährte Prinzip durchbrochen, nur im Fachgebiet tätige Forscher als Bearbeiter für Monographien aufzufordern. Zur Begründung: Die fundamentale Bedeutung der Ladungszahl, speziell für die Atomgewichtsbeziehungen der Alkaliflammen, wird nur flüchtig gestreift; die Beweglichkeitsformel wird zwar angegeben, aber nicht bei Referierung der grossen Werte von Schönborn und Lusby usw. darauf hingewiesen, dass diese, selbst bei Annahme dauernder Ladung, 10 Mal so gross sind als sie die Theorie ergibt, und wahrscheinlich unrichtig sind. Anderenfalls würden Träger mit kleinerer Masse als das Wasserstoffatom in der Flamme wandern. Im Kapitel „Die langsamen positiven Ionen", nämlich die in Heidelberg erhaltenen, von $0{\cdot}08\,\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$, hätte klar gesagt werden müssen, dass nicht nur die Arbeit H. A. Wilsons, sondern auch die Heidelberger Dissertation Zachmanns dafür spricht, dass sie nur durch falsche Potentialmessung vorgetäuscht sind. Es spricht nichts mehr für ihre Existenz. Die Wilckenschen Resultate für die negative Verschiebung sind ohne Kritik referiert, während sie zum grössten Teil durch Integration über grosse Strecken unterbrochenen Feldes gewonnen, und dadurch unrichtig sind. Die Sahasche Theorie wird lediglich in der von Wilson und Noyes aufgestellten ersten Näherung gebracht. Dass in dieser einigermassen zutreffende Werte der Ionisationspotentiale der Alkalien erhalten werden, beruht auf zwei für Flammengase unmöglichen Annahmen, die sich zum Teil kompensieren, nämlich: Erstens wird allgemein die Ladungszahl $= 1$ gesetzt, zweitens wird der Dissoziationsgrad der Salze $= 1$ gesetzt. Die ausführliche Arbeit des Referenten in den Ann. **76**, 738 bis 784 (**1925**), die den Beweis hierfür enthält und die Theorie neu aufstellt, wird zwar zitiert, aber nicht berücksichtigt. Selbst die Aufnahme des kurzen Referates Przibrams über diese Arbeit in den Ber. 1925 hätte hier viel falsches vermieden! Die Formeln der „Näherwirkungstheorie" Lenards aus dem von ihm selbst aufgegebenen Ansatz der Trägerbefreiung durch den Zusammenstoss der Metallatome unter sich wurde erneut abgedruckt; auch hat die Verfasserin nicht bemerkt, dass die Sahasche Theorie, welche wesentlich thermodynamisch zeigt, dass die hinreichende Zahl an Energieelementen $h\nu$ vorhanden sind, die zur Ionisation benötigt werden, hiermit bewiesen hat, dass prinzipiell ebenso eine auf Stössen beruhende (allerdings nur auf allen, nicht nur auf solchen der Metallatome unter sich) Theorie möglich ist, wie eine lichtelektrische Hypothese der Trägerbefreiung; anderenfalls wäre der Einwand, dass die

photoelektrisch wirksamen Strahlen zu weit im Ultravioletten liegen, um in der Bunsenflamme wirksam zu sein, unterblieben. — Dies nur einiges von prinzipieller Bedeutung, was dem Stand der Forschung nicht gerecht wird.

Das Kapitel 4 „Über die stille Entladung von Gasen“ rührt von E. Warburg her. Das ausgezeichnete Referat enthält alles wesentliche, was theoretisch, physikalisch und technisch über stille Entladungen an Spitzen und Drähten und im Siemensrohr erschienen ist. Die chemischen Wirkungen, die vom Verfasser bis in die jüngste Zeit erforscht wurden, werden ebenfalls quantitativ diskutiert.

Im Kapitel 5 wird die Glimmentladung in einem trefflichen, etwa 150 Seiten umfassenden Artikel von R. Bär in Zürich behandelt. Es ist nicht möglich, die Reichhaltigkeit des verarbeiteten Stoffes der Erscheinungen in den kathodischen und anodischen Gebieten, in der ungeschichteten und geschichteten Säule an der Zerstäubung und der Konvektion hier zu behandeln.

Es folgt dann im Kapitel 6 ein kurzer Bericht über den Lichtbogen von Hagenbach, der auch die neuere Anwendung der Sahaschen Theorie auf die Ionisation im Bogen durch Compton enthält.

Im Kapitel 7 behandelt E. Warburg die Funkenentladung, einschliesslich der Durchschlagstheorie der Dielektrika von Wagner, in Kapitel 8 Przibram die elektrischen Figuren, in Kapitel 9 Angenheister die atmosphärische Elektrizität. Die Bearbeiter sind bekanntlich erste Fachleute, die massgebliche Arbeiten in den jeweiligen Gebieten aufzuweisen haben und mitten in ihrer Entwicklung stehen. *Erich Marx.*

Lehrbuch der Elektrodynamik von J. Frenkel. Erster Band: Allgemeine Mechanik der Elektrizität. X + 365 Seiten mit 39 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1926. Geh. M. 28.50, geb. M. 29.70.

Das vorliegende Buch bildet den ersten Band einer auf drei Teile projektierten systematischen Darstellung der modernen Elektrodynamik, die sich die in der Mechanik übliche Behandlungsweise zum Vorbild nimmt und demgemäss eine allgemeine Mechanik der Elektrizität an die Spitze stellt. Den materiellen Punkten der Mechanik entsprechen elektrisch geladene materielle Teilchen, die als Elektronen bezeichnet und im allgemeinen als Punkte behandelt werden; die zwischen ihnen in die Erscheinung tretenden Wechselwirkungen werden auf ihre elektrische Ladung zurückgeführt. Der Tatsache Rechnung tragend, dass eine Elektrisierung stets in einer räumlichen Trennung entgegengesetzter elektrischer Ladungen in einem neutralen System besteht, setzt die Elektrostatik mit der Behandlung von Dipolen als den einfachsten neutralen Systemen ein, und die Gesetze des elektrostatischen Feldes werden aus der Annahme abgeleitet, dass die Kraftwirkungen, die ein elementarer Dipol in einem gegebenen Felde erfährt, sich aus einer Energiefunktion ableiten lassen (Energieprinzip). Die Untersuchung stationärer elektrischer Ströme führt zu den magnetischen Wirkungen, deren Gesetzmässigkeiten sich durch das Studium der den elementaren Dipolen entsprechenden elementaren linearen Ströme ergeben. Indem alsdann das Energieprinzip mit dem Äquivalenzprinzip, das die Identität der Wechselwirkung von elementaren elektrischen Dipolen mit der Wechselwirkung von elementaren elektrischen Strömen zum Ausdruck bringt, kombiniert wird, gelingt in der Gewinnung der für das zeitlich konstante elektromagnetische Feld bestehenden allgemeinen Differentialgleichungen die Lösung des ersten Hauptproblems der Elektrodynamik. Das zweite Hauptproblem, nämlich die Verallgemeinerung der zuvor erhaltenen Gesetze auf beliebige, von der Zeit abhängige, elektromagnetische Wirkungen, wird auf Grund

des Prinzips von der Relativität der Geschwindigkeit und des Prinzips von der Erhaltung der Elektrizität erledigt; so ergeben sich die Maxwell-Lorentzschen Gleichungen, die insbesondere in ihrer Anwendung auf den Oszillator zur elektromagnetischen Lichttheorie, d. h. zu der Auffassung der Lichtwellen als elektromagnetischen Wellen von bestimmter Wellenlänge, führen. Ferner finden das elektromagnetische Feld bewegter Elektronen sowie die allgemeine Dynamik des Elektrons eingehende Behandlung, und den Schluss bildet eine Darstellung der speziellen Relativitätstheorie nebst Anwendung derselben auf die elektromagnetischen Erscheinungen sowie die Bewegungen von Elektronen.

Diese kurzen Angaben mögen zur Kennzeichnung des reichen Inhalts des Buches genügen. Was die Darstellungsweise anbetrifft, so ist sie überall durch Schärfe und Klarheit ausgezeichnet. Die nötigen mathematischen Hilfsmittel aus der Vektor- und der Tensorrechnung werden in einem einleitenden Abschnitt in genügendem Umfang behandelt.

Die Gesamtheit seiner Vorzüge wird dem Frenkelschen Werk eine hervorragende Stellung in der neueren elektrodynamischen Literatur sichern. *Harry Schmidt.*

Die neuere Entwicklung der Quantentheorie von A. Landé. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. Wissenschaftliche Forschungsberichte, naturwissenschaftliche Reihe. Herausgegeben von R. E. Liesegang. Band V. XI + 180 Seiten mit 13 Abbildungen im Text. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1926. Geh. M. 12.—, geb. M. 13.20.

Vor einiger Zeit wurde die erste Auflage von Landés Buch (unter dem Titel „Fortschritte der Quantentheorie") an gleicher Stelle besprochen und dem Wunsch Ausdruck gegeben, dass ein nächster Bericht bald erscheinen möge. Diesem Wunsch trägt die vorliegende, auf den doppelten Umfang gebrachte Neuauflage weitgehend Rechnung. Allerdings ist gerade das Jahr 1926, wie es scheint, wieder ein besonders wichtiges in der Entwicklung der Quantentheorie geworden, so dass es fast bedauerlich ist, dass das Buch nicht ein Jahr später erschienen ist, um noch die Ergebnisse der Schrödingerschen Wellenmechanik in sich aufnehmen zu können. Trotzdem hat die Neuauflage durchgreifende Änderungen und Erweiterungen erfahren. Ähnlich wie in dem Buch von Sommerfeld ist jetzt die systematische Begründung als eine Art mathematischer Anhang an den Schluss verwiesen. Besonders ausführlich wird die Multiplettstruktur der Spektrallinien behandelt. Für den Chemiker besonders interessant ist der Abschnitt „Quantentheorie der Aggregatzustände", wo besonders die Entartung bei tiefen Temperaturen im Zusammenhang mit dem Nernstschen Wärmesatz dargestellt wird. Im letzten Abschnitt findet die neuere „Quantenmechanik" nach Heisenberg, Born und Jordan in ihren wesentlichsten Zügen eine kurze präzise Charakterisierung.

Für jeden, der nicht nur an der Oberfläche der Quantentheorie bleiben und ihrer Entwicklung folgen will, stellt die neue Auflage des Landéschen Buches ein zuverlässiges und wertvolles Hilfsmittel dar. *L. Schiller.*

Tabulae Biologicae. Herausgegeben von C. Oppenheimer und L. Pincussen. Band 3. 829 Seiten. W. Junk, Berlin W 1926. Geb. M. 69.—, brosch. M. 63.—.

Den hier kürzlich angezeigten zwei ersten Bänden der Tabulae Biologicae ist jetzt der dritte gefolgt. Er enthält wiederum teils rein physikalische, chemische und physikochemische Daten, so wie man sie sonst etwa im Landolt-Börnstein aufzusuchen gewohnt ist, teils Daten für den speziellen Bedarf der Physiologen und Mediziner. Nach einigen

atomphysikalischen Angaben bringt der Band zunächst ausführliche Tabellen mit den Konstanten der wichtigsten organischen, speziell auch physiologisch-chemisch wichtigen Verbindungen. Daran schliessen sich Übersichten über die chemische Zusammensetzung der einzelnen Organe und über den Stoffwechsel, insbesondere den respiratorischen Gaswechsel. Es folgen die Daten über Ernährung, Nahrung, Nährwert (stofflich und energetisch) und Wachstum, und als Ergänzung dazu die Masse des menschlichen Körpers. Den Abschluss bilden Tabellen, in denen Dosierungen und Löslichkeiten zahlreicher Pharmaka und Gifte für Tiere und Mensch, sowie immunochemischen Daten (Immunisierungsverfahren, Blutgruppenverteilung, Natur und Gewinnung der Antikörper u. a.) enthalten sind. Die Fülle des bisher schon Gebotenen ist ausserordentlich. Der 4. Band wird nun den Abschluss des grossen Werkes bringen. Hoffentlich ergänzt er es durch ein gutes Inhaltsverzeichnis, das erst die Möglichkeit geben würde, sich in dem gewaltigen Material von Mass und Zahl zurechtzufinden und sich die ebenso mühselige wie ausgezeichnete Leistung der Herausgeber und ihres Stabes von Mitarbeitern in vollem Masse zu Nutze zu machen. *R. Höber.*

Die Chemie des Lignins, von Dr. W. Fuchs, Privatdozent an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn. Julius Springer, Berlin 1926. Geb. M. 19.50.

Das Lignin wurde in neuerer Zeit von verschiedenen Chemikern eingehend untersucht. Die Meinungen und Theorien über die Bildung desselben und seinen molekularen Aufbau sind noch recht mannigfaltig. Es ist deshalb ein besonderes Verdienst des Verfassers, dass er sich die Mühe genommen hat, das, was bis jetzt über das Lignin in der Fachliteratur erschienen ist, zu sammeln, so dass das von ihm verfasste Werk einen Überblick über die Tatsachen, Methoden, Theorien und Autoren in der Ligninchemie bildet. Er hat hierzu neben dem rein chemischen Material auch das botanische und biochemische herangezogen. Das Werk selbst ist in zwölf Kapitel eingeteilt, welche sich zum Teil mit dem analytischen Nachweis des Lignins, mit der Analyse des genuinen Lignins, der Charakteristik des Lignins, der Entwicklungsgeschichte und Entwicklungsmechanik des Lignins, ferner der chemischen Erforschung durch Oxydation und Reduktion, Hydrolyse, Kalischmelze, trockene Destillation usw. beschäftigen. In besonderen Kapiteln werden die Ergebnisse der chemischen Forschung, die Theorien über Lignin, seine Umwandlung und sein Vergehen in der Natur diskutiert. Das zwölfte Kapitel umfasst die Technologie des Lignins, wie es bei der Holzverkohlung, der Zellstoffabrikation erhalten wird, und wie es durch Aufschlussreaktionen, Verzuckerung usw. technisch verwertet wird. Die einzelnen Kapitel sind in klarer, verständlicher Weise ausgearbeitet, so dass jeder, der sich über die Chemie des Lignins orientieren will, in dem vorliegenden Buch einen sehr wertvollen Ratgeber findet. *R. H. Bauer.*

Handbuch der Mineralchemie, von C. Doelter. Band IV, 7. Lieferung, erste des zweiten Teiles (Bogen 1—10), 160 Seiten. Preis geb. M. 8.—.

Die vorliegende neue Lieferung bringt insbesondere die Sulfate; die analytischen Methoden behandelt der so früh verstorbene M. Dittrich ausführlich mit Beispielen. C. Doelter schrieb einleitende Bemerkungen über die chemische Natur der mineralischen Sulfate. Besonders wertvoll aber ist der sehr ausführliche Aufsatz von E. Jänecke über die wasserhaltigen Sulfate, die auf Salzlagerstätten vorkommen, und dieser Artikel bedarf wohl einer näheren Würdigung (S. 17—112). Nicht nur werden die einzelnen Salze der genannten Gruppe eingehend physiographisch beschrieben, sondern vor allen Dingen

ihre Löslichkeit systematisch nach den Forschungen von van 't Hoff und d'Ans behandelt. Die ganze Fülle des riesigen Materials jener Arbeiten ist hier in durchsichtiger und genauer Form wiedergegeben, und besonders die zahlreichen Figuren unterstützen die Darlegungen vortrefflich. Ausgehend von den einfachen Löslichkeitsgleichgewichten mit H_2O werden die Verhältnisse bis zur Gesamtheit des Systems $(Na_2, K_2) - (Cl_2, SO_4) - H_2O$ erörtert, die Abhängigkeit der Kristallisationserscheinungen von der Temperatur in den bekannten räumlich-figürlichen Darstellungen wiedergegeben. [Vgl. dazu auch die früheren Arbeiten von Jänecke in der Zeitschr. f. physik. Chemie **82** (1913) und die sehr übersichtlichen Zeichnungen in der Zeitschr. f. anorg. Chemie **100, 102, 103** (1917 f.)] Leider sind manche der in der vorliegenden Lieferung wiedergegebenen Zeichnungen nicht auf gleicher Höhe reproduziert wie die letztgenannten, daher oft schwer zu lesen. Auch die kalkhaltigen Sulfate sind in guten Dreiecksdiagrammen nach ihren Löslichkeiten dargestellt. An den grossen Artikel von Jänecke schliesst sich ein solcher von C. Doelter über das Calciumsulfat, insbesondere den Gips. Hier interessiert vor allem die eingehende Zusammenstellung der Literatur über die Entwässerungsgleichgewichte des Dihydrates, welche gerade in der neuesten Zeit wieder durch die von P. Budnikoff eingeschlagenen neuen Wege eine besondere technische Wichtigkeit erlangen. Die letzten Seiten bringen den Anfang eines Beitrages von Jänecke über die wasserfreien Sulfate der Salzlagerstätten. *S. F. I.* (*W. Eitel.*)

Allgemeine Grundlagen der Quantenstatistik und Quantentheorie, von Adolf Smekal. B. G. Teubner, Leipzig 1927. Preis geh. M. 16.—.

Das Buch ist ein Sonderdruck eines Artikels in der „Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften". Der erste Teil gibt eine systematische Übersicht über „die Entwicklung der klassischen statistischen Mechanik zur Quantenstatistik", Zelleneinteilung des Phasenraumes, Einführung der Gewichtsfunktion, Ableitung der Maxwell-Boltzmannschen Verteilung. Die wichtigsten Anwendungsgebiete, die Theorie des festen Körpers und die Theorie der Hohlraumstrahlung, werden nur gestreift, da sie in den Enzyklopädieartikeln von Born und W. Wien vorweggenommen sind. Das Plancksche Gesetz für die Hohlraumstrahlung und die Formeln für die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen dienen als empirische Tatsachen dazu, den diskontinuierlichen Charakter der Gewichtsfunktion zu beweisen, und damit ist die Grundlage einer Quantenstatistik gewonnen. Zum weiteren Ausbau der Theorie bedarf es einer mehr ins Einzelne gehenden Kenntnis der Eigenschaften der Atome und Moleküle; deshalb ist im zweiten Teil ein kurzer Abriss der Quantentheorie gegeben, ohne dabei tiefer in die Theorie der Serienspektren und der Bandenspektren einzudringen, welche bereits in den Enzyklopädieartikeln von Runge und Kratzer behandelt sind. Der Bericht erstreckt sich, dem Charakter des Buches entsprechend, nicht nur auf die Lichtseiten, sondern auch auf die Schattenseiten der Quantentheorie; neben ihren bekannten grossen Erfolgen werden auch die bisher unbeantworteten Fragestellungen und die offenbaren Misserfolge angeführt. Man kann nur bedauern, dass das Buch zu einem Zeitpunkt (1924/25) geschrieben wurde, wo die Schwierigkeiten der Theorie geradezu über den Kopf zu wachsen drohten; so liest sich dieser zweite Teil nicht immer sehr erfreulich, zumal viele der damals im Vordergrund des Interesses stehenden Schwierigkeiten heute gelöst sind; gerade in den letzten Monaten hat ja die Quantentheorie eine derartige Umgestaltung und Bereicherung erfahren, dass sie heute schon einer viel einheitlicheren und befriedigenderen Darstellung fähig wäre, insbesondere, was die Theorie der „unabgeschlossenen Systeme" und der

„Strahlungsvorgänge“ anlangt. Im dritten Teil des Buches endlich werden die Aussagen der Quantentheorie über die Gewichtsfunktion für „spezielle Anwendungen der Quantenstatistik“ nutzbar gemacht, so für die Theorie der spezifischen Wärme von Gasen, des Dissoziationsgleichgewichtes und der quantenkinetischen Elementarvorgänge. Als Nachschlagewerk kann das Smekalsche Buch wegen seiner Vollständigkeit und Urteilsschärfe aufs beste empfohlen werden. *G. Wentzel.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Systemnummer 20: Lithium. Verlag Chemie, Leipzig und Berlin 1927. Preis geh. M. 28.—.

Das neue Heft zeigt die gleichen Vorzüge in Anlage und Durchführung wie seine Vorgänger. Wiederum ist die Literatur sehr vollständig gesammelt und sowohl in chemischer wie in physikalischer Hinsicht sorgfältig verarbeitet worden. Sehr sorgfältig ist wieder die Korrektur gelesen worden; dem Berichterstatter sind nur ganz wenige und unwichtige Druckfehler aufgefallen.

Vielleicht wäre es zweckmässig, solche Ergebnisse, deren Ungenauigkeit ausser Zweifel steht, nur dann ausführlich wiederzugeben, wenn kein besseres Material vorliegt. Das ist nicht immer geschehen. Auch würde es sich empfehlen, gelegentlich Hinweise darauf einzufügen, dass Material, welches an einer Stelle weggelassen worden ist, auf einer anderen Seite zu finden ist. Wenn z. B. gewisse Amalgamkonzentrationsketten unter „Normalpotential“ zitiert werden, aber nicht bei dem „elektromotorischen Verhalten einzelner Salze“, so sollte an dieser zweiten Stelle auf die erste verwiesen werden.

C. D.

Grundlagen und Ergebnisse der experimentellen Atomforschung, von Dr. Walter Gerlach, o. ö. Professor an der Universität Tübingen. Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, Band VII: Materie, Elektrizität, Energie. Zweite erweiterte Auflage, 291 Seiten mit 119 Figuren. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1926. Preis geb. M. 16.50.

Die zweite, etwa um ein Dritteil des Umfanges vermehrte Auflage bringt in 30 Einzelkapiteln eine Übersicht über die Ergebnisse der neueren Atomforschung. Jedes Kapitel behandelt ein in sich geschlossenes Versuchsgebiet mit besonderer Betonung der experimentellen Anordnung, wobei die zahlreichen Figuren die Darstellung vorbildlich unterstützen. So wird das Buch den vom Verfasser erstrebten Zweck, naturwissenschaftlich Interessierten eine schnelle Orientierung über das ausgedehnte Gebiet der Atomistik zu ermöglichen und sie zur Beschäftigung mit ihren Problemen anzuregen, zweifellos erfüllen. Der zweiten Auflage ist ein Nachschlageregister angefügt, die Literaturbelege in den neu angefügten oder den umgearbeiteten Kapiteln sind meist zahlreicher als in der ersten Auflage — dies deutet eine Entwicklung vor, die für die dritte Auflage in Aussicht genommen ist: Die Umarbeitung zu einem Lehrbuch der modernen Physik.

G. Kornfeld.

The Evolution and Development of the Quantum Theory. By Bligh. Arnold & Co., London 1926. Preis 9 sh.

Der erste Teil des Buches gibt eine Einführung in die klassische Theorie der Wärmestrahlung und schliesst mit Plancks Ableitung der Strahlungsformel ab; der zweite Teil handelt von der Lichtquantenhypothese, der Theorie der spezifischen Wärme, Plancks

zweiter Fassung der Quantenhypothese und gibt schliesslich eine gedrängte Übersicht über die Bohrsche Theorie der Spektren und des periodischen Systems. Wer sich für die Anfänge der Quantentheorie interessiert, für die physikalischen Probleme, in denen sich die Einführung der Quantenhypothese zuerst als notwendig erwies, wird in diesem Buch einen angenehmen Führer finden. Leider geht infolge der rein historischen Darstellung die Einheitlichkeit der grundlegenden Gesichtspunkte leicht verloren; der Leser wird sich wundern, dass man bei verschiedenen Problemen so verschiedene Fassungen der Quantenhypothese zugrunde gelegt hat. Das Buch unterrichtet also mehr über die Geschichte der Quantentheorie in ihren ersten Phasen, als über die Quantentheorie, wie sie heute anerkannt ist. Insbesondere sind auch die neuesten Fortschritte der Quantentheorie, die eine grosse Vereinfachung und Vereinheitlichung unseres Naturbildes versprechen, noch nicht aufgenommen. In einem kurzen Vorwort weist Max Planck darauf hin, dass gerade durch jene jüngste Entwicklung die Bedeutung der Quantentheorie noch zunähme, da sie damit auf alle Gebiete der Physik, sogar auf das der reinen Mechanik, übergegriffen habe. *G. Wentzel.*

Eingegangene Bücher.

Boutaric, Thermodynamique et Chimie. (Libr. Scentifique J. Hermann, 6 Rue de la Sorbonne, Paris.)

Buffat, Données Numeriques d'elektricité Magnetisme et Elektrochimie. (Gauthier-Villars et Cie., Paris). Frs. 56.—, 77.— relié.

Carnap, Rudolf, Physikalische Begriffsbildung. (G. Braun, Karlsruhe.) 66 Seiten. Preis M. 1.20.

Chemiker-Kalender 1927. I. Taschenbuch, 54 Seiten. II. Dichten, Löslichkeiten, Analyse, 709 Seiten. III. Theoretischer Teil, 592 Seiten. 3 Bände. (Julius Springer, Berlin.) M. 18.—.

Curie, Données Numeriques de Radioactivité Atomistique et Ionisation. (Gauthier-Villars.) Frs. 28.—, 42.— relié.

Dorsey, Measurement of Surface Tension. (Scientific Papers of the Bureau of standards No. 540.) (Government Printing Office, Washington.)

von Euler, Hans, Chemie der Enzyme, II. Teil, Spez. Chemie der Enzyme. 2. Abschnitt. (J. F. Bergmann, München.)

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Bd. 18, Heft 12. Friedrich, Über die Härte organischer Verbindungen und die der Elemente. (Gebr. Bornträger, Berlin.) Preis M. 3.60.

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Bd. 19, Heft 1. Fischer, Die Zerstäubungserscheinungen bei Metallen. (Gebr. Bornträger, Berlin.) Preis M. 4.80.

Frank L. Teed, Volume Alterations on and in Solution. (Levis & Co., Ltd., London.) Schilling 3.—/6.—.

Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. XIV, Elektrizitätsbewegung in Gasen. (Julius Springer, Berlin.) Preis brosch. M. 36.—, geb. M. 38.—.

Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. XV, Magnetismus, Elektromagnetisches Feld. (Julius Springer, Berlin.) Geb. Mk. 46.60.

Haas, Die Welt der Atome. (Gruyter, Berlin.) M. 4.80, 6.—.

Herzog, Die Verwertung der Nebenprodukte der Sacharinfabrikation aus Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Herz, Breslau, Bd. XXIX. (Ferd. Enke, Stuttgart.) Preis geh. M. 10.—.

Koppel, Bau der Atome und das periodische System. (Leopold Voss, Leipzig.) Preis M. 9.—, 10.50.

Körber, Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. Lieferung 1 bis 12. (Stahleisen, Düsseldorf.)

Liesegang, Wissenschaftliche Forschungsberichte. Kolloidchemie VI, 2. Aufl. (Steinkopff, Dresden.) M. 8.—, 9.50.

Liesegang, Kolloidchem. Technologie. Lieferung 5 bis 7. (Steinkopff, Dresden.)

Oppenheimer, Lehrbuch der Enzyme. (Georg Thieme, Leipzig.) M. 33.—, 36.—.

Pawlowski, F., Die brautechnischen Untersuchungsmethoden. Bearb. von Dr. Doemens. (R. Oldenbourg.) M. 10.50, 12.—.

Procedings of the Optical Convention 1926, Part 1 und 2. (1 Lowther Gardens Exhibition Road, London S.W. 7.)

Rebiere, Données Numeriques sur les Colloides. (Gauthier-Villars.) Frs. 28.—, 42.— relié.

Safety in Mines Research Board, Paper Nr. 30, The Support of Underground Workings. (His Majesty's Stationery Office, London.)

Schleicher, Elektroanalytische Schnellmethoden. Prof. Dr. A. Fischer, Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode. IV./V. Band. (Ferdinand Enke, Stuttgart.) Geh. M. 24.—, geb. M. 26.40.

Schwantke, Reaktionsschemata. (Oldenbourg, München.) Preis M. 0.75.

Smekal, Allgemeine Grundlagen der Quantenstatistik und Quantentheorie. (B. G. Teubner, Leipzig.) Geh. M. 16.

Snow, Electric field of a Charged wire and a Slotted Cylindrical Conduktor. (Scientific Papers of the Bureau of standarts Nr. 542.) (Government Printing Office, Washington.)

Technische Fortschrittsberichte. Bd. XII, Waeser, Schwefelsäure, Sulfat, Salzsäure. (Theodor Steinkopff, Dresden.) Geh. M. 7.—, Geb. M. 8.20.

The Optical Convention, 1926. Cataloque of Optical and General Scientific Instruments. (1 Lowther Gardens, Exhibition Road, London S.W. 7.) Preis 6 S.

Thierfelder, Felix Hoppe-Seyler, Tübinger naturwissenschaftliche Abhandlungen, 10. Heft. (Ferdinand Enke, Stuttgart.) Geh. M. 1.50.

Turner, Makers of Science Electricity and Magnetism. (Oxford University Press.)

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von E. Lange und R. M. Fuoss:

Lösungswärmen schwerlöslicher Elektrolyte. I.
Über die Konzentrationsabhängigkeit der Fällungswärmen (*AgCl*),

Zeitschr. f. physik. Chemie **125**, Heft 5/6, S. 431—441 ist folgendes zu berichtigen:

In Tabelle 2, Spalte 3 und 6, S. 438, muss die Konzentrationsangabe lauten:

$$\frac{\text{Mol}}{\text{kg}}$$

und nicht:

$$\frac{n}{\text{Liter}}.$$

Über die mit dem Thema eng zusammenhängende Konzentrationsabhängigkeit der Verdünnungswärmen vergleiche auch: E. Lange und G. Messner, Vortrag auf der Bunsentagung, Dresden 1927; Bericht in Zeitschr. f. Elektrochemie **33** (1927).

Über die in dünnen Schichten wirkenden Kräfte.
(Eine Messung der Dielektrizitätskonstante dünner Schichten.)

Von

H. Kallmann und **K. E. Dorsch.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 3. 27.)

Die vorliegende Arbeit sucht einen Beitrag zur Klärung der Frage nach den an Phasengrenzen wirkenden Kräften zu liefern. Diese Frage ist bis heute noch nicht völlig geklärt. Es gibt eine Reihe von Versuchen, die zeigen, dass eine besonders deutliche Kraftwirkung von den Phasengrenzen nur von ihrer unmittelbaren Umgebung ausgeht, etwa in dem Abstand einiger Molekularschichten von ihnen. Dies geht z. B. aus zahlreichen Adsorptionsversuchen hervor, die vielfach mit Deutlichkeit zeigen, dass eine merkbare Adsorption allerhöchstens bis zum Abstand einer Molekularschicht reicht[1]).

Demgegenüber zeigen aber doch zahlreiche andere Versuche, dass von der Phasengrenze Wirkungen bis tief in das Innere der Flüssigkeit sich bemerkbar machen, etwa bis zu einem Abstand von mehreren μ. So zeigen z. B. Beobachtungen Zochers[2]), dass beim Abkühlen heisser konzentrierter Lösungen von Benzopurpurin ohne jede äussere Einwirkung Sole mit gebietweiser Parallelordnung der Kolloidteilchen entstehen; und weiter konnte Zocher zeigen, dass in alten Vanadinpentoxyd- und Goethitsolen von geeigneter Konzentration die ursprünglich völlig regellos gelagerten nichtkugeligen Kolloidteilchen zu Schwärmen zusammentreten, in denen die Kolloidteilchen einander parallel gerichtet sind.

Und dabei geht in allen diesen Fällen die Aneinanderlagerung der Kolloidteilchen nur so weit, dass noch ein merklicher Abstand von sehr vielen Molekülschichten des Lösungsmittels zwischen den Teilchen besteht. Man erkennt dies daraus, dass noch vielfach eine merkliche

---

1) Z. B. Paneth und Horowitz, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 513 (1915).
2) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **147**, 91 (1925).

Brownsche Bewegung in Form von Schwingungen um Gleichgewichtslagen beobachtet werden kann. Dies offenbart wohl schon mit Deutlichkeit, dass zwischen den Kolloidteilchen Kraftwirkungen bestehen, die sich über im obigen Sinne verhältnismässig grosse Schichtdicken erstrecken.

Besonders deutlich zeigt sich diese Erscheinung bei Goethitsolen, bei denen die einzelnen scheibenförmigen Kolloidteilchen sich mit ihren Rändern zu grösseren Flächen zusammenlagern und bei denen sich dann diese Flächen untereinander wieder derart aneinandersetzen, dass sich vielfach geschichtete Systeme bilden[1]). Die Untersuchung dieser Systeme hat nun gezeigt, dass die verschiedenen Flächen voneinander gleichen Abstand von der Grössenordnung eines Viertel μ haben. Dabei ist der Raum zwischen den Flächen von Flüssigkeit erfüllt und man kann die Grösse dieser Abstände z. B. durch Veränderung der Elektrolytkonzentration variieren. Hier macht sich also sicher eine Wirkung der Oberflächen über weite Abstände bemerkbar, und zwar in einer Weise bemerkbar, die zu einem wohldefinierten Gleichgewichtszustand führt.

Auf prinzipiell ähnlicher Kraftwirkung von Oberflächen beruhen offenbar die Erscheinungen der reversiblen Koagulation, bei der zwischen den einzelnen zu einem grösseren Gebilde zusammengetretenen Kolloidteilchen offenbar auch noch Flüssigkeitsschichten in verhältnismässig beträchtlicher Dicke vorhanden sind; nur dass diese Schichten natürlich nicht eine so grosse Dicke, wie beim Goethitsol, besitzen.

Aber nicht nur aus den oben genannten Systemen kann man auf das Vorhandensein derartiger, weitreichender, von Oberflächen ausgehender Kraftwirkungen schliessen. Vielmehr zeigt sich ihr Vorhandensein wohl auch in der Elastizität und Strömungsanisotropie der Sole und in der Erscheinung der Thixotropie[2]).

In diesen Rahmen scheinen auch die von Traube und Klein gefundenen Effekte zu gehören[3]). Diese Autoren haben bekanntlich gefunden, dass in der Nähe von Grenzflächen eine erhebliche Konzentrationsänderung von Ultramikronen unter geeigneten Bedingungen auftritt; dabei sind diese Konzentrationsverschiebungen noch bis zu einem Abstand von vielen μ von der Grenzfläche wahrgenommen worden.

Diese aus den genannten Versuchen offenbar zu folgernden weit-

[1]) Zocher, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **147**, 91 (1925).
[2]) Szegvary-Schalek-Freundlich, Kolloidzeitschr. **33**, 326 (1923).
[3]) Kolloidzeitschr. **29**, 236 (1921).

reichenden Kraftwirkungen der Oberflächen hat man vielfach durch die Annahme zu erklären versucht, dass diese Kräfte zum Teil von den in der Oberfläche befindlichen Molekülen direkt ausgehen. Da es aber verhältnismässig unwahrscheinlich ist, dass diese Kräfte eine so grosse „Reichweite“ haben, so hat man sich noch mit der Annahme geholfen, dass die beiden aneinander grenzenden Phasen in der Nähe der Phasengrenze andere Eigenschaften (eine andere Struktur) besitzen als im Schosse der Lösung, und dass diese unmittelbar an der Grenzfläche selbst verhältnismässig starke Strukturänderung allmählich erst über grössere Distanzen abklingt. Das wäre also sozusagen eine Vergrösserung der Reichweite der Oberflächenkräfte durch eine Strukturänderung der Flüssigkeit.

Dem gegenüber vertritt Haber die Auffassung, dass für alle oben ausgeführten Erscheinungen, soweit sie viele Molekularschichten umfassen, allein die Ionenladung an den Grenzflächen und die von ihnen bedingte Ionenatmosphäre in der Flüssigkeit verantwortlich zu machen sei[1]. Es kann wohl kaum ein Zweifel bestehen, dass die Ionenladungen für das Zustandekommen der oben genannten Kräfte von ausschlaggebender Bedeutung sind. Ob sie allein diese Erscheinung wenigstens im Prinzip zu erklären vermögen, soll im Rahmen dieser Mitteilung nicht untersucht werden. Wir wollen bei dieser Gelegenheit nur zeigen, dass aus der Haberschen Vorstellung in der Tat Erscheinungen herzuleiten sind, die den gefundenen in mancher Beziehung analog zu sein scheinen. Man kann dies grössenordnungsmässig folgendermassen einsehen.

Wir wollen das Verhalten von Ultramikronen in der Nähe einer ebenen ausgedehnten Grenzfläche gemäss der Haberschen Vorstellung betrachten: Die in der Flüssigkeit befindlichen Teilchen tragen im allgemeinen (durch Adsorption) eine beträchtliche elektrische Ladung, die von der Grösse des Teilchens abhängt. In der Literatur werden Werte von 1000, ja von 10000 und mehr Elementarladungen angegeben. Befinden sich nun solche elektrisch geladenen Teilchen in der Nähe einer ebenen Grenzfläche im Abstande d von ihr, so wirkt auf diese Teilchen die sogenannte elektrische Bildkraft und weiter eine Kraft, die von der Aufladung der Grenzfläche selbst herrührt. Diesen die Teilchen an die Oberfläche ziehenden (bzw. abstossenden) Kräften wirkt die thermische Energie entgegen. Es entsteht auf diese Weise ein Konzentrations-

[1] Haber, Franklin-Institut, Practical results of the theoretical Development of Chemistry, Jubelband zur Jahrhundertfeier des Franklin-Instituts, Philadelphia 1924. Vgl. für die Berechnung solcher Ionenschichten auch O. Stern, Zeitschr. f. Elektrochemie 30, 508 (1924).

gefälle von der Oberfläche zum Schoss der Lösung hin, und zwar ist wenn n_d die Teilchenzahl im Abstand d von der Oberfläche bedeutet und n die Teilchenzahl im Schoss der Lösung $n_d = n e^{\frac{\Phi}{KT}}$, wo Φ die Arbeit darstellt, die geleistet werden muss, um das Teilchen an die Stelle d zu bringen. Nun ergibt die nähere Durchrechnung für extreme Fälle, d. h. für grosse Ladungen der Teilchen (10000 Elementarladungen und mehr) und für sehr geringe Ionenkonzentration in der Lösung, dass z. B. im Wasser mit 10^{-6} Mol Ionen pro Liter in einem Abstand von einigen μ von den Oberflächen $\frac{\Phi}{KT}$ einen Wert von 0·3 hat, d. h. also dass noch in diesem Abstand eine Konzentrationsänderung wahrgenommen werden müsste. Dabei ist angenommen, dass die Grenzfläche eine Flächenladung etwa von der Grösse besitzt, wie sich aus einem normalen Wert des ζ-Potentials ergibt.

Eine so weitreichende noch merkbare Konzentrationsänderung der Teilchen erhält man aber nur unter der Annahme, dass das Wasser sehr wenig Ionen enthält. Betrachtet man weiterhin eine Flüssigkeit mit noch geringerer Ionenkonzentration (etwa von 10^{-7} Mol pro Liter), so erhält man sogar noch in einem Abstand von $^1/_{100}$ mm einen merklichen Unterschied der Teilchenzahl gegenüber der Teilchenzahl im Schoss der Lösung. Ist die Wandladung mit der Teilchenladung gleichnamig, so tritt eine entsprechende Abstossung ein. Ob diese bei extrem geringer Konzentration (die eben erwähnten Abstände nehmen, etwa wie $\frac{1}{\sqrt{c}}$, ab) auftretenden Teilchenanhäufungen, bzw. Verminderung, mit dem von Traube und Klein gefundenen Effekt zusammenhängen, soll hier nicht erörtert werden.

Wir stellen lediglich fest, dass aus der Haberschen Auffassung in der Tat folgt, dass noch in grossen makroskopischen Abständen von der Oberfläche Kraftwirkungen auftreten, die sehr wohl den thermischen osmotischen Kräften das Gleichgewicht halten. Das quantitative Eingehen auf diese Seite der Frage liegt nicht im Rahmen dieser Mitteilung und muss einer eigenen Untersuchung vorbehalten werden.

Wir kehren jetzt zu der anderen Auffassungsweise der Grenzflächenphänomene zurück, die, wie gesagt, in einer Strukturänderung der Flüssigkeit besteht.

Wir haben uns nun die Frage vorgelegt, ob man nicht auf irgendeine Weise eine Grenze angeben kann, bis zu der eine Strukturänderung der Flüssigkeit noch nicht einen bestimmten Betrag erreicht hat.

Wir haben zu diesem Zwecke versucht, die Dielektrizitätskonstante sehr dünner Flüssigkeitsschichten möglichst genau zu messen; denn in der Dielektrizitätskonstante müsste ein solcher Effekt am ehesten wahrgenommen werden können. Es macht sich in der Messung der Dielektrizitätskonstante sowohl eine Dichteänderung, wie eine Strukturänderung der Flüssigkeit bemerkbar. Letzteres besonders dann, wenn die dielektrische Polarisation durch feste Dipole der Flüssigkeitsmoleküle hervorgerufen wird, wie ja auch schon ein starkes elektrisches Feld einen Effekt hervorbringt.

Bei einer Bestimmung der Dielektrizitätskonstante dünner Schichten kommt natürlich nur die mittlere Dielektrizitätskonstante der ganzen Schicht zur Messung. Hat man also festgestellt, dass bei einer bestimmten Schichtdicke keine merkliche Abweichung der mittleren Dielektrizitätskonstante der Schicht von ihrem normalen Wert vorhanden ist, so kann man daraus für kleinere Schichtdicken, die der Messung nicht mehr genügend zugänglich sind, noch obere Grenzen für die Änderung der Dielektrizitätskonstante dieser dünneren Schichten angeben[1]) (vgl. die Diskussion am Schlusse der Arbeit).

Bisher sind solche Messungen der Dielektrizitätskonstante dünner Schichten noch nicht ausgeführt worden. Es sind lediglich zwei Arbeiten bekannt, die in dieser Hinsicht zu nennen sind. Die eine ist die Arbeit von Palmer[2]), in der er aus seinen Versuchen an einem Koherer zu dem Schluss kommt, dass die Dielektrizitätskonstante sehr dünner Wasserschichten (von einigen Å Dicke) nahezu gleich der Dielektrizitätskonstante des Eises sei. Auf diese Arbeit werden wir noch am Schluss zurückkommen. Weiter ist noch eine Arbeit von Ehrenhaft[3]) zu nennen, der zwar nicht die Dielektrizitätskonstante, aber die magnetische Suszeptibilität kleiner Flüssigkeitströpfchen bestimmt hat.

Messmethode.

Wir lassen nunmehr die Beschreibung der Messungen folgen: Nach der Art der Aufgabe, einer Bestimmung der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von dem Abstand der Platten des Messkondensators, konnte es sich nur um die Messung von Absolutwerten der Dielektrizitätskonstante handeln. Wir mussten von der empfindlichen Schwebungsmethode Abstand nehmen. Bei der Bestimmung der Dielektrizitäts-

---

[1]) Unter der wohl gestatteten Voraussetzung, dass die eventuell vorhandene Dielektrizitätskonstantenänderung nicht ihr Vorzeichen wechselt.

[2]) Proc. Roy. Soc. **106**, 55 (1924).

[3]) Physik. Zeitschr. **27** (1926).

konstante in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ist man ja ohne weiteres imstande, Relativmessungen mit der Schwebungsmethode vornehmen zu können, handelt es sich doch hierbei um Kapazitätsänderungen während der Messung, bei denen die Luftkapazität C_0 des Kondensators selbst unverändert bleibt. Die Methode, wie sie z. B. bei Jona[1], Waibel[2]) und Zahn[3]) angewandt wurde, konnte in so einfacher Weise bei unserer Messanordnung nicht ausgeführt werden, da der Plattenabstand des Messkondensators und somit das C_0 dauernd verändert werden musste.

Die erste Bedingung für eine genügende Messgenauigkeit war die, möglichst unabhängig von thermischen, elektrischen und mechanischen Störungen arbeiten zu können. Aus diesem Grunde wurden die Versuche in einem thermokonstanten Raum im Kellergeschoss des Instituts ausgeführt, der mit dicken Korkwänden versehen war. Er garantierte ein völlig störungsfreies Arbeiten bei genügender Thermokonstanz (ausserdem war die Messanordnung in einen Thermostaten eingebaut). Nachdem sich Versuche mit einem veralteten Telefunkenüberlagerer, der seine Schwingungen kapazitiv einem vierfach Hochfrequenzverstärker von Telefunken vermittelte, wegen der Starrheit der Abstimmungsverhältnisse als ergebnislos erwiesen hatten, gingen wir zu der von Ross Gunn[4]) weitgehend verbesserten Methode des von Whiddington[5] und Dowling[6]) erbauten Ultramikrometers über. Der Vorteil der Gunnschen Apparatur gegenüber den anderen genannten lag für uns im folgenden: Die an den Platten des Messkondensators liegende Spannung sollte sehr klein sein, um Effekte, die eventuell durch zu grosse Spannungen hervorgerufen werden (eventuell auch Wärmeeffekte), von vornherein zu vermeiden. Daher musste der Messkreis im Gitterkreis des Empfängers liegen, da ja die am Gitter einer Röhre liegende Spannung erheblich kleiner ist als im Anodenkreis; und dies ist bei dem Gunnschen Vorschlag der Fall. Der Hauptunterschied zwischen dieser und unserer Apparatur bestand darin, dass wir noch mit bedeutend geringerer Spannung von erheblich weniger als 1 Volt arbeiteten. Wir konstruierten die von ihm vorgeschlagene Anordnung zur Erzeugung kurzer Wellen für unsere Zwecke noch etwas um. Die wesentlichen

---

1) Physik. Zeitschr. **20**, 15 (1919).
2) Ann. d. Physik **72**, 161 (1923).
3) Phys. Rev. **24**, 400 (1924).
4) Phil. Mag. **48**, 224 (1924).
5) Phil. Mag. **40**, 634 (1920).
6) Phil. Mag. **46**, 81 (1923).

Merkmale der Schwingkreise sind aus Fig. 1 ersichtlich. Wir benutzten also eine Resonanzmethode, bei der die Einstellung auf das Resonanzmaximum zur Kapazitätsmessung verwendet wurde.

Was nun die elektrischen Eigenschaften der Apparatur anbelangt, so ist darüber kurz folgendes zu sagen: Zwei Selbstinduktionsspulen und die variable Kapazität C_1 bildeten den Rückkopplungssendeschwingkreis S, der durch die Anodenspule lose mit der Gitterspule des Empfangskreises E gekoppelt ist. Diese Gitterspule ergibt zusammen mit den Kapazitäten MC und VNC den Gitterkreis des Empfängers. Die durch die Empfangsröhre verstärkten Schwingungen werden durch die Spule RL nochmals auf die Gitterspule zurückgekoppelt. Sender und Empfänger waren, elektrostatisch abgeschützt, auf grossen Schlitten montiert, die auf einer hölzernen Schiene mit Millimetereinteilung liefen, so dass die Grösse der Kopplung zwischen Sender und Empfänger jederzeit bis auf 1 mm abgelesen werden konnte. Ebenso waren auf diesen grossen Schlitten kleine, mit Millimetereinteilung versehene Schienen angebracht, so dass die Kopplung zwischen Anoden- und Gitterkreis wieder durch die auf hölzernen Schlitten befindlichen Spulen betätigt werden konnte. Zunächst wurden Versuche unternommen, die zum Ziel hatten, das Arbeitsgebiet der Röhren in den steilsten Teil der Charakteristik zu verlegen. So wurden schliesslich die günstigsten Bedingungen festgelegt, unter denen es möglich war, ohne Überlastung der Röhren einen störungsfreien Dauerbetrieb zu unterhalten. Daraufhin wurden sämtliche Kopplungen beider Schwingkreise variiert und Resonanzkurven aufgenommen, für deren steilste wir uns entschieden. Die grösste Schwierigkeit bestand wohl darin, dass, wie bereits erwähnt wurde, die am Gitter des Messkreises liegenden Spannungen nur sehr klein sein durften. Mittels Elektrometers wurde die Gitterspannung des Empfängers gemessen und durch Variieren der Heiz- und Anodenspannung unter 1 Volt gebracht. Dabei durfte aber gleichzeitig die Resonanzschärfe keine Einbusse erleiden. Es wurden experimentell die günstigsten Bedingungen festgestellt. — Was nun die Röhren betraf, so kamen für den Zweck dieser Arbeit nur Röhren mit sehr geringem Heizstrom in Frage (wir verwandten die englische Röhre $DE\,3$, die eine ausserordentlich steile Charakteristik besitzt), da sich hier das Kleinerwerden des Emissionsstromes durch das Schwächerwerden der Batterie infolge des minimalen Stromverbrauchs während der Messung nicht bemerkbar macht. Die Beobachtung geschah mittels Spiegelgalvanometers. Das Galvanometer Sg lag in dem mit G bezeichneten Galvanometerkreis. Der über das Galvanometer laufende Anodenstrom

wurde in bekannter Weise durch einen 2-Volt-Akkumulator mittels Rheostaten kompensiert, so dass die elektromotorische Kraft an den Galvanometeranschlüssen bei maximalem Anodenstrom aufgehoben werden konnte.

Die Messung wurde so vorgenommen, dass die jeweiligen Kapazitäten des Messkondensators mit einem Normalkondensator verglichen wurden, indem durch eine möglichst stabil gebaute, kapazitätskonstante Wippe der Messtrog *MC* parallel zum Gitterkondensator *VNC* geschaltet werden konnte (siehe Fig. 1). Als Normalkondensator wurde ein geeichter Drehkondensator mit möglichst geringer Anfangskapazität benötigt. Eigens für den Zweck dieser Arbeit wurde von der Firma H. Boas ein mit Quarzisolationen versehener, elektrostatisch völlig abgeschützter Zylinderkondensator konstruiert. Er bestand aus einem

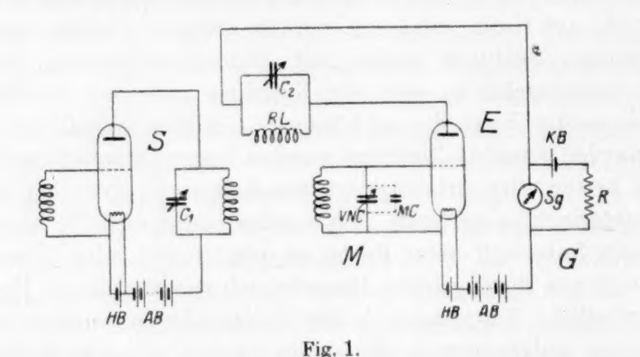


Fig. 1.

Drehplattensystem mit vier konzentrierten drehbaren Platten. Seine Anfangskapazität betrug 11 cm. Er besass eine neusilberne Skala mit doppelter $^1/_{20}$ Noniuseinteilung, die gestattete, bei einer Gesamtkapazität von 200 cm 0·1—0·2 cm und bei Kapazitäten unter 100 cm 0·05 bis 0·075 cm Kapazitätsänderungen zu erkennen. Die Feineinstellung geschah mittels einer seitlich angebrachten Mikrometerschraube, die mit einem langen Hartgummihebel betätigt wurde. Der Kondensator wurde in der Ph. T. R. mit nahezu derselben Wellenlänge geeicht, zu der wir uns schliesslich bei unseren Versuchsanordnungen entschlossen, d. h. etwa 90 m.

Was nun die Bauart des zu verwendenden dielektrischen Troges betrifft, so ist eine wesentliche Vorbedingung für die Genauigkeit der Messung die, dass sämtliche Kraftlinien im Dielektrikum verlaufen. Bei unserer Arbeit handelte es sich um eine Messung in sehr geringen

Plattenabständen. Daher konnte nur ein Zweiplattenkondensator Verwendung finden: Die bei einem Plattenradius von 0·5 bis 0·17 cm auftretenden Oberflächenunebenheiten hätten sonst, d. h. bei Benutzung von Dreiplattensystemen jede quantitative Messung illusorisch gemacht. Es tritt nun bei Verwendung eines Zweiplattenkondensators eine Streuung gegen Erde auf, die die Messresultate stark zu beeinflussen vermag. Dieser Effekt macht sich jedoch bei uns wegen des geringen Plattenabstandes nicht bemerkbar. Wegen der durch die Kurzwelligkeit der Schwingungskreise bedingten Kleinheit der Gitterkapazität durfte die Kapazität des Messtroges auch nicht zu grosse Werte annehmen. Weiterhin mussten die Platten absolut fest und sicher zueinander gelagert sein, so dass nicht etwa während der Messungen durch Einfüllen der Flüssigkeit eine Verschiebung der Platten eintreten konnte. Die Platten mussten jederzeit parallel justiert werden können. Alle irgendwie angreifbaren Isolierungen mussten von vornherein vermieden werden, ebenso wie auch die Kondensatorplatten selbst nur aus nicht angreifbarem Material (Platin) bestehen durften. Aus diesen Erwägungen heraus wurde dann schliesslich ein Trog konstruiert, der sich für die Messungen als äusserst geeignet erwies. Der Kondensator hatte zwei Platten, eine obere verschiebbare und eine untere feste. Der untere Teil des Kondensators bestand aus einem runden Stahlblock, in dessen Mitte die auf einer nur senkrecht federnden Stahlspitze ruhende untere Kondensatorplatte durch drei seitliche Justierschrauben fest eingeklemmt wurde. Um diese untere Platte wurde, gut abgedichtet, ein 3 cm hoher Glaszylinder gebaut, über den ein sich zu einem kleinen Trichter erweiterndes Kapillarrohr ragte. Aus diesem Trichterröhrchen tropfte die dielektrische Flüssigkeit und füllte langsam den kleinen Zylinder. Die Verschiebung der oberen Platinachse geschah mittels zweier mit Mikrometergewinde versehener Trommeln, die ein Übersetzungsverhältnis von 1 : 10 hatten. Beide Trommeln waren in je 100 Teile geteilt, so dass sich hiermit eine sehr genaue Einstellung der Plattenabstände bewerkstelligen liess.

Die Parallelrichtung der Platten wurde mit Hilfe der drei unteren Justierschrauben ermöglicht, und zwar wurde für diese Justierung ein zu diesem Zweck umgebautes Mikroskop benutzt. Die Kondensatorplatten waren auswechselbar, so dass jeweils Platten der verschiedensten Grösse benutzt werden konnten. Sie wurden von der Firma Zeiss hochpoliert.

Um bei Abständen von einigen μ die auf den Kondensatorplatten

befindlichen Flüssigkeitsschichten rasch entfernen zu können, wurde der ganze Kondensator in ein Vakuumgefäss gebracht. Die Füllung und Leerung des Kondensators geschah mittels feiner Kapillarleitungen automatisch von aussen.

Bei unseren Messungen kam es, wie schon erwähnt, auf eine genaue Bestimmung der sogenannten Zusatzkapazitäten an. Man konnte sich daher nicht mit einer einmaligen Bestimmung dieser Zusatzkapazität begnügen, sondern musste vor und meist noch während jeder Messreihe eine Eichung des Messkreises hinsichtlich der Änderungen der Zusatzkapazität vornehmen. Dies geschah folgendermassen: Zunächst wurde in einem Nernstschen Troge mit Mikrometerschraube, dessen Kapazität relativ gross war, die Dielektrizitätkonstante einer Flüssigkeit (z. B. Äther oder Benzol) in bekannter Weise bei stetig kleiner werdendem Plattenabstand bestimmt. So wurde also zunächst mit Hilfe des Nernstschen Troges die Dielektrizitätskonstante der untersuchten Flüssigkeit mit grosser Genauigkeit festgelegt. Mit dieser Flüssigkeit, deren Dielektrizitätskonstante durch diese sukzessiven Messungen bekannt war, wurden dann Messungen im Messkondensator ausgeführt, und zwar bei Abständen, wie sie ungefähr denen im Nernstschen Troge entsprachen. Hierdurch wurde ohne weiteres die Zusatzkapazität des Messkondensators gefunden. Erst nachdem wir uns vergewissert hatten, dass durch eine Verschiebung der Platten die Zusatzkapazität des Messkondensators sich nicht änderte, wurden Messungen in kleineren Abständen vorgenommen.

Man könnte behaupten, dass bei kleinen Abständen schon die verwendeten Eichflüssigkeiten, Äther und Benzol, einen Effekt hätten zeigen können, so dass die Zusatzkapazität viel zu hoch berechnet worden wäre, ein Fehler, der sich naturgemäss auf alle gemessenen Stoffe übertragen würde. Diese Gefahr bestand nicht, denn die Zusatzkapazitäten wurden nicht bei kleinen, sondern immer noch bei relativ grossen Abständen gemessen, so dass man sicher sein konnte, bestimmt ausserhalb des Effektgebietes zu arbeiten.

Zum Schluss wurde die Messgenauigkeit der Methode an Hand bekannter Kapazitäten geprüft. Hierfür stand ein 2000 cm Drehkondensator von Telefunken und ein im hiesigen Institut erbauter, 200 cm Drehkondensator, sowie deren Eichkurven zur Verfügung. Sie wurden dem Gitternormalkondensator angeschlossen und sukzessive von den niedrigsten bis zu den höchsten Kapazitätswerten durchgemessen. Es stellte sich heraus, dass die Kurven mit den gefundenen Werten mit genügender Genauigkeit übereinstimmten.

Ausserdem wurde die Versuchsanordnung durch die Messung der Dielektrizitätskonstante irgendeiner Flüssigkeit in einem Nernstschen Troge geprüft. Dies geschah dadurch, dass man die Dielektrizitätskonstante von sehr reinem thiophenfreiem Benzol von Merck bei den verschiedensten Plattenabständen und Plattengrössen bestimmte. Die Messungen wurden in zwei Trögen von unterschiedlicher Grösse ausgeführt. Die Ergebnisse der Prüfung zeigt Tabelle 1 bei verschiedenem Plattenabstand.

Tabelle 1.

Abstand in Millimeter	D
5	2·295
4	2·290
3	2·298
2	2·310
1	2·293
$^1/_2$	2·300
$^1/_4$	2·294

Der mittlere Wert der Dielektrizitätskonstante ergibt sich hiernach zu 2·297. Weiterhin zeigte sich, dass die stärksten Abweichungen von diesem Mittelwert $\pm 0{\cdot}30\,\%$ betrugen. Bei der Prüfung der Methode stellte sich also heraus, dass mit der beschriebenen Versuchsanordnung die Dielektrizitätskonstante mit einer oberen Fehlergrenze von $0{\cdot}30\,\%$ bestimmt werden konnte. Dass hierbei selbstverständlich alle Bedingungen, wie sie bei Messungen mit derartig empfindlichen hochfrequenten Wechselströmen gestellt werden müssen, zu erfüllen sind, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

Bevor wir nun zu einer Darstellung der Messresultate schreiten, bleibt noch übrig, etwas über die Art der Berechnung des Plattenabstandes zu sagen. Die Berechnung des jeweiligen Plattenabstandes geschah auf zweifache Weise. Zunächst wurde mit dem Justiermikroskop der ungefähre Abstand der Platten ermittelt. Da man die Vergrösserung des Mikroskops kannte, konnte man den Plattenabstand annäherungsweise bestimmen. Diese Messung war wenigstens eine Art von Kontrolle für die nun weiterhin aus der Kondensatorformel $d = \frac{f \cdot \varepsilon}{4\pi c}$ gefundenen Werte. Hierin ist f die bekannte Grösse der Plattenflächen und c der bei der Messung des Luftwertes gefundene Kapazitätswert des Troges abzüglich seiner Zusatzkapazität. Der Abstand ist natürlich ein Mittelwert. Viele Oberflächenteilchen der beiden

Platten befinden sich in weiterem, andere in entsprechend geringerem Abstand voneinander. Da die Plattenfläche für die einzelnen Platten genauestens bekannt war, so konnte man den Abstand rein rechnerisch sehr bequem finden.

Diskussion der Messergebnisse.

Die vorliegenden Messungen an Äther, Benzol, Toluol, Xylol, Äthylalkohol, Wasser, Amylacetat und endlich Triolein zeigen bis zu der dünnsten, überhaupt erreichten Schichtdicke von etwa 10^{-4} cm (der kleinste Wert betrug 0·94 μ) keine merkliche Abweichung von den Normalwerten der Dielektrizitätskonstante. (Am Schluss sind einzelne Messungen als Tabellen wiedergegeben.) Unser Resultat besagt also, dass in einem Abstand von $5 \cdot 10^{-5}$ cm von der Grenzfläche noch keine merkbare Änderung der Dielektrizitätskonstante auftritt (denn dieses ist ja bei einer nur 1 μ dicken Schicht der grösste Abstand von der Grenzfläche). Die Messungen zeigen weiter, dass die einzelnen für die verschiedenen Schichtdicken erhaltenen Werte um maximal $^1/_2$ % (beim Wasser) bis 2 % voneinander verschieden sind[1]). Also war die Änderung der Dielektrizitätskonstante im Abstande von $5 \cdot 10^{-5}$ cm sicher kleiner als $^1/_2$ % bzw. 2 % (denn dies ist ja der überhaupt grösste Fehler der jeweils gefunden wurde). Hierbei ist aber zu bedenken, dass in den Tabellen die einzelnen Messreihen angeführt sind. Hätte man für die einzelnen Schichtdicken die Mittelwerte aus den verschiedenen Messungen der Dielektrizitätskonstante genommen und diese Mittelwerte für Schichten verschiedener Dicke miteinander verglichen, so würden die Differenzen noch kleiner sein. Man kann daher aus den Messungen folgern, dass eine etwa vorhandene Abweichung der Dielektrizitätskonstante vom Normalwert höchstens $^1/_2$ % beträgt. Beim Wasser ist sie sicher noch kleiner.

Man muss nun weiter bedenken, dass, wie schon im Anfang ausgeführt wurde, die gemessene Dielektrizitätskonstante nur einen Mittelwert der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit in verschiedenem Abstande von der Grenzfläche angibt. Nimmt man also an, dass die Dielektrizitätskonstante sich mit dem Abstande von der Grenzfläche ändert, so wird diese Änderung in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche sehr viel grösser sein, als in der Mitte der Schicht also in $5 \cdot 10^{-5}$ cm Abstand. Es ist also in diesem Abstand die wirklich vorhandene Änderung der Dielektrizitätskonstante sicher noch sehr viel kleiner als

1) Lediglich die Messungen am Xylol zeigen eine grössere Ungenauigkeit.

$^1/_2$%. Dabei entspricht dem Abstand von $5 \cdot 10^{-5}$ cm von der Oberfläche etwa eine Dicke von einigen tausend Molekülschichten; wenn man z. B. beim Wasser in bekannter Weise den Abstand der Wassermoleküle voneinander zu 4 Å annimmt.

Wie wir schon im Anfang betonten, kann man aus diesen Messungen auch noch für geringere Schichtdicken obere Grenzen der Dielektrizitätskonstanten Änderungen angeben.

Zu diesem Zweck teilt man sich unsern kleinen Kondensator in Schichten verschiedener Dielektrizitätskonstanten ein und berechnet nun die Kapazität dieses zusammengesetzten Kondensators. Die Differenz zwischen dieser Kapazität und der Kapazität des ursprünglichen Kondensators mit überall normaler Dielektrizitätskonstante darf dann höchstens $^1/_2$% der ursprünglichen betragen. Wir unterteilen unsern Kondensator nun folgendermassen: Eine dünne Schicht von der Dicke d' haben die Dielektrizitätskonstante D', eine daran anschliessende Schicht von der Dicke $2(d_0 - d'$, $d_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ cm), die normale Dielektrizitätskonstante D_0, die restliche Schicht, die an die nächste Grenzfläche stösst, von der Dicke d' hat wieder die Dielektrizitätskonstante D'. Dann ist die Kapazität c eines solchen Kondensators aus folgender Formel zu berechnen

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2};$$

die Abweichung vom Normalwert c_0 ist näherungsweise

$$\delta = \frac{d'}{d_0}\left(1 - \frac{D_0}{D'}\right)$$

und dieser Wert kann allerhöchstens $\frac{1}{200}$ betragen.

Hieraus kann man nun den Wert der Dielektrizitätskonstantenänderung also das Verhältnis $D' : D_0$ beigegebenen d' bestimmen. Natürlich ist die so errechnete Dielektrizitätskonstante D' nur wieder ein Mittelwert der Dielektrizitätskonstante in der Schicht von der Dicke d' und im Abstand d' von der Grenzfläche ist die wirkliche Änderung von D noch geringer.

Betrachtet man nun eine Schicht d' von der Dicke von 100 Å, d. h. eine Schicht von etwa 60—70 Molekülschichtendicke, so ergibt sich aus obiger Gleichung, dass D' höchstens um 25% von D_0 abweichen kann. Dies besagt, dass in einem Abstand von der Oberfläche die Dielektrizitätskonstante sicher noch viel weniger von ihrem Normalwert abweicht, allerhöchstens um einige Prozent. Betrachtet man

Platten befinden sich in weiterem, andere in entsprechend geringerem Abstand voneinander. Da die Plattenfläche für die einzelnen Platten genauestens bekannt war, so konnte man den Abstand rein rechnerisch sehr bequem finden.

Diskussion der Messergebnisse.

Die vorliegenden Messungen an Äther, Benzol, Toluol, Xylol, Äthylalkohol, Wasser, Amylacetat und endlich Triolein zeigen bis zu der dünnsten, überhaupt erreichten Schichtdicke von etwa 10^{-4} cm (der kleinste Wert betrug 0·94 μ) keine merkliche Abweichung von den Normalwerten der Dielektrizitätskonstante. (Am Schluss sind einzelne Messungen als Tabellen wiedergegeben.) Unser Resultat besagt also, dass in einem Abstand von $5 \cdot 10^{-5}$ cm von der Grenzfläche noch keine merkbare Änderung der Dielektrizitätskonstante auftritt (denn dieses ist ja bei einer nur 1 μ dicken Schicht der grösste Abstand von der Grenzfläche). Die Messungen zeigen weiter, dass die einzelnen für die verschiedenen Schichtdicken erhaltenen Werte um maximal $^1/_2$ % (beim Wasser) bis 2 % voneinander verschieden sind[1]. Also war die Änderung der Dielektrizitätskonstante im Abstande von $5 \cdot 10^{-5}$ cm sicher kleiner als $^1/_2$ % bzw. 2 % (denn dies ist ja der überhaupt grösste Fehler der jeweils gefunden wurde). Hierbei ist aber zu bedenken, dass in den Tabellen die einzelnen Messreihen angeführt sind. Hätte man für die einzelnen Schichtdicken die Mittelwerte aus den verschiedenen Messungen der Dielektrizitätskonstante genommen und diese Mittelwerte für Schichten verschiedener Dicke miteinander verglichen, so würden die Differenzen noch kleiner sein. Man kann daher aus den Messungen folgern, dass eine etwa vorhandene Abweichung der Dielektrizitätskonstante vom Normalwert höchstens $^1/_2$ % beträgt. Beim Wasser ist sie sicher noch kleiner.

Man muss nun weiter bedenken, dass, wie schon im Anfang ausgeführt wurde, die gemessene Dielektrizitätskonstante nur einen Mittelwert der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit in verschiedenem Abstande von der Grenzfläche angibt. Nimmt man also an, dass die Dielektrizitätskonstante sich mit dem Abstande von der Grenzfläche ändert, so wird diese Änderung in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche sehr viel grösser sein, als in der Mitte der Schicht also in $5 \cdot 10^{-5}$ cm Abstand. Es ist also in diesem Abstand die wirklich vorhandene Änderung der Dielektrizitätskonstante sicher noch sehr viel kleiner als

[1] Lediglich die Messungen am Xylol zeigen eine grössere Ungenauigkeit.

$^1/_2$ %. Dabei entspricht dem Abstand von $5 \cdot 10^{-5}$ cm von der Oberfläche etwa eine Dicke von einigen tausend Molekülschichten; wenn man z. B. beim Wasser in bekannter Weise den Abstand der Wassermoleküle voneinander zu 4 Å annimmt.

Wie wir schon im Anfang betonten, kann man aus diesen Messungen auch noch für geringere Schichtdicken obere Grenzen der Dielektrizitätskonstanten Änderungen angeben.

Zu diesem Zweck teilt man sich unsern kleinen Kondensator in Schichten verschiedener Dielektrizitätskonstanten ein und berechnet nun die Kapazität dieses zusammengesetzten Kondensators. Die Differenz zwischen dieser Kapazität und der Kapazität des ursprünglichen Kondensators mit überall normaler Dielektrizitätskonstante darf dann höchstens $^1/_2$ % der ursprünglichen betragen. Wir unterteilen unsern Kondensator nun folgendermassen: Eine dünne Schicht von der Dicke d' haben die Dielektrizitätskonstante D', eine daran anschliessende Schicht von der Dicke $2(d_0 - d', d_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ cm), die normale Dielektrizitätskonstante D_0, die restliche Schicht, die an die nächste Grenzfläche stösst, von der Dicke d' hat wieder die Dielektrizitätskonstante D'. Dann ist die Kapazität c eines solchen Kondensators aus folgender Formel zu berechnen

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2};$$

die Abweichung vom Normalwert c_0 ist näherungsweise

$$\delta = \frac{d'}{d_0}\left(1 - \frac{D_0}{D'}\right)$$

und dieser Wert kann allerhöchstens $\frac{1}{200}$ betragen.

Hieraus kann man nun den Wert der Dielektrizitätskonstantenänderung also das Verhältnis $D' : D_0$ beigegebenen d' bestimmen. Natürlich ist die so errechnete Dielektrizitätskonstante D' nur wieder ein Mittelwert der Dielektrizitätskonstante in der Schicht von der Dicke d' und im Abstand d' von der Grenzfläche ist die wirkliche Änderung von D noch geringer.

Betrachtet man nun eine Schicht d' von der Dicke von 100 Å, d. h. eine Schicht von etwa 60—70 Molekülschichtendicke, so ergibt sich aus obiger Gleichung, dass D' höchstens um 25% von D_0 abweichen kann. Dies besagt, dass in einem Abstand von der Oberfläche die Dielektrizitätskonstante sicher noch viel weniger von ihrem Normalwert abweicht, allerhöchstens um einige Prozent. Betrachtet man

Triolein, so ergibt sich für diese Substanz, dass die Schichtdicke von 100 Å erheblich weniger als 60 Molekülschichten umfasst; allerhöchstens 10 oder weniger. (Beträgt doch die Länge des Trioleinmoleküls in der einen Richtung 31 Å.) Da auch bei dieser Substanz die überhaupt gefundenen grössten Schwankungen der Dielektrizitätskonstante 1% nicht überstieg, so ergibt sich für diese Substanz noch im Abstand von 10 Molekularschichten sicher ein Wert der Dielektrizitätskonstante, der nur sehr wenig vom Normalwert abweicht.

Wir wollen nun noch kleinere Schichtdicken betrachten, indem wir d' gleich 5 Å setzen und wieder annehmen, dass die mittlere Schicht einen normalen Wert der Dielektrizitätskonstante besitzt. Man erhält dann sicher für D' einen Wert, der zu stark von dem Normalwert abweicht.

Beim Wasser umfasst nun eine Schicht von der Dicke von 5 Å nur etwas mehr als 1 Molekularschicht. Für solche dünne Schichten wird vielfach angenommen, dass dort die Dielektrizitätskonstante des Wassers schon sehr nahe gleich der des Eises ist; also sehr klein, etwa 1·5. Aus unseren Messungen folgt, dass etwa bei einem Abstand von 5 Å von der Oberfläche die Dielektrizitätskonstante sicher grösser als 12 sein muss, und dies nur, wenn man mit dem Fehler von 0·5% rechnet. Würde man die Mittelwerte eingeführt haben, so würde man zu einem Wert der Dielektrizitätskonstante kommen, die noch über 40 liegt. Unsere Messungen zeigen also, dass erhebliche Abweichungen der Dielektrizitätskonstante allerhöchstens in der letzten Molekularschicht auftreten, und dass schon wenige Molekularschichten entfernt von der Oberfläche, der normale Wert herrscht. Dieses Resultat hat sich bei allen untersuchten Substanzen ergeben, und zwar auch bei solchen, wo die dielektrische Polarisation auf schon vorhandene feste Dipole zurückzuführen ist, wie beim Alkohol und Wasser. Bei diesen Substanzen hätte sich, wie schon erwähnt, eine Strukturänderung der Flüssigkeit am ehesten bei unserer Messung bemerkbar machen müssen.

Das Resultat von Palmer, nachdem die Dielektrizitätskonstante nahezu gleich der des Eises sei, kann also höchstens für einmolekulare Wasserschichten gelten, obwohl mit unseren Messungen eigentlich ein so kleiner Wert kaum mehr verträglich ist.

Es wäre von Interesse gewesen, unsere Messungen noch zu kleineren Schichtdicken auszudehnen. Um aber die wirklichen Grössen der Abweichungen feststellen zu können, wird man sich nur schwer noch einer so einfachen Methode bedienen können, denn schon bei den von uns erreichten kleinsten Schichtdicken waren einwandfreie Messungen

nur unter verhältnismässig grossen Vorsichtsmassregeln zu erzielen; die Hauptschwierigkeit bestand darin, dass wir mit so ausserordentlich kleinen Spannungen arbeiten mussten. Es genügte allerdings schon um etwa eine Zehnerpotenz in der Genauigkeit bzw. in der Schichtdicke weiterzukommen, um selbst für die äussersten Molekularschichten einigermassen genaue Werte zu bekommen.

Wir glauben aber, dass schon unsere Messungen mit genügender Deutlichkeit zeigen, dass eine beträchtliche Strukturänderung der Flüssigkeit allerhöchstens in der äussersten Molekularschicht auftritt, wenigstens folgt dies für die untersuchten Oberflächen mit Deutlichkeit.

Zusammenfassung.

1. Es werden die an den Oberflächen auftretenden Erscheinungen diskutiert und es wird gezeigt, dass aus der Haberschen Auffassung, nach der allein die an den Oberflächen adsorbierten Ladungen mit ihren Ionenhüllen die wesentlichsten Wirkungen hervorrufen in der Tat folgt, dass noch in makroskopischen Abständen von der Oberfläche sehr erhebliche Kraftwirkungen auftreten.

2. Es wird weiter die Frage einer Strukturänderung der Flüssigkeit in der Nähe einer Oberfläche behandelt, und zur Klärung dieser Frage die Dielektrizitätskonstante sehr dünner Flüssigkeitsschichten gemessen.

3. Eine empfindliche Methode zur Messung der Dielektrizitätskonstante dünner Schichten wird beschrieben. Mit dieser Apparatur werden die Dielektrizitätskonstanten von Äther, Benzol, Toluol, Xylol, Äthylalkohol, Wasser, Amylacetat und Triolein bis zu einem Plattenabstand von durchschnittlich 1·2 μ bestimmt. Der kleinste erreichte Abstand betrug 0·9 μ.

4. Die erhaltenen Werte weichen höchstens um 0·5% von den Normalwerten ab. Daraus kann man folgern, dass bei einem Fehler von 0·5%, die Dielektrizitätskonstante des Wassers in einem Abstand von 5 Å (etwa ein Molekülabstand von der Oberfläche entfernt) grösser als 12 sein muss, unter Benutzung des mittleren Fehlers sogar grösser als 40. Es zeigt sich also, dass erhebliche Abweichungen der Dielektrizitätskonstante allerhöchstens in der letzten Molekularschicht auftreten, und dass schon wenige Molekularschichten von der Oberfläche entfernt nahezu der normale Wert zu erwarten ist. Dies ergab sich bei allen untersuchten Substanzen und sogar bei solchen, wo die dielektrische Polarisation auf schon vorhandene feste Dipole zurückgeführt werden muss, wie bei Alkohol und Wasser. Weiterhin ist nach-

gewiesen, dass das Resultat Palmers, nach welchem die Dielektrizitätskonstante nahezu gleich der des Eises sein soll, nur für Wasserschichten von der Grössenordnung eines Moleküls gelten kann. Die Messungen zeigen also, dass Strukturänderungen in der Flüssigkeit höchstens in äussersten Molekülschichten auftreten.

Herrn Prof. Freundlich danken wir herzlichst für das Interesse, dass er unserer Arbeit entgegenbrachte, und ferner dafür, dass er bei dem Elektrophysikausschuss der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften eine Beihilfe für die technische Ausführung der Arbeit beantragte. Dem Elektrophysikausschuss danken wir für die der Arbeit gewährte Beihilfe.

Die Messresultate.

1. Messung von Äther.

Messtrog mit grossen Platten ($r = 0{\cdot}5$ cm)		Messtrog mit Platten ($r = 0{\cdot}17$ cm)		Messtrog mit Platten ($r = 0{\cdot}1$ cm)	
Abstand in Mikron	D	Abstand in Mikron	D	Abstand in Mikron	D
500	4·40	80	4·39	2·5	4·39
200	4·40	22	4·38	2·2	4·39
100	4·42	21	4·41	1·9	4·405
90	4·44	19	4·41	1·8	4·41
75	4·43	17	4·43	1·4	4·39
70	4·45	15	4·38	1·2	4·40
50	4·40	13	4·43		
40	4·41	12	4·44		
35	4·39	10	4·43		
30	4·35	9	4·42		
27	4·36	7	4·39		
17	4·38	5	4·41		
		3	4·39		

2. Messung von Benzol.

Messtrog mit Platten ($r = 0{\cdot}5$ cm)		Messtrog mit Platten ($r = 0{\cdot}17$ cm)		Messtrog mit Platten ($r = 0{\cdot}1$ cm)	
Abstand in Mikron	D	Abstand in Mikron	D	Abstand in Mikron	D
31	2·29	8	2·30	2·5	2·31
27	2·295	7	2·29	2·2	2·30
22	2·30	5	2·30	1·4	2·29
20	2·290	3	2·29	1·2	2·30
18	2·32				
16	2·30				
14	2·32				
11	2·30				
9	2·30				
9	2·30				

3. Messung von Toluol.

Nernst-Trog		Messtrog mit Platten ($r = 0·17$ cm)		Messtrog mit Platten ($r = 0·1$ cm)	
Abstand in Millimeter	D	Abstand in Mikron	D	Abstand in Mikron	D
1/2	2·31	80	2·32	2·5	2·28
1/4	2·33	42	2·31	1·9	2·30
1/8	2·31	10·5	2·35	1·4	2·293
		8·5	2·31		
		7	2·34		
		6	2·327		
		5	2·27		
		4·5	2·28		
		4	2·29		
		3·5	2·29		
		3·5	2·33		
		3	2·26		

4. Messung von Xylol.

Nernst-Trog		Messtrog mit Platten ($r = 0·17$ cm)		Messtrog mit Platten ($r = 0·1$ cm)	
Abstand in Millimeter	D	Abstand in Mikron	D	Abstand in Mikron	D
1/2	2·368	42	2·40	1·4	2·38
1/4	2·39	20	2·35		
		18	2·30		
		12	2·38		
		11	2·43		
		10	2·33		
		7	2·38		
		4	2·39		

5. Messung von Äthylalkohol.

Nernst-Trog		Messtrog mit Platten ($r = 0·5$ cm)		Messtrog mit Platten ($r = 0·17$ cm)		Messtrog mit Platten ($r = 0·1$ cm)	
Abstand in Millimeter	D	Abstand in Mikron	D	Abstand in Mikron	D	Abstand in Mikron	D
3	21·9	500	22·0	28	21·9	1·4	21·9
2	22·0	100	22·2	22	22·3		
1	22·3	70	22·3	19	22·3		
				18	22·5		
				15	22·2		
				13	22·3		
				11	21·9		
				7	22·0		
				3	22·3		
				2	22·0		

6. Messung von Wasser.

Nernst-Trog		Messtrog mit Platten ($r = 0{\cdot}5$ cm)		Messtrog mit Platten ($r = 0{\cdot}17$ cm)		Messtrog mit Platten ($r = 0{\cdot}1$ cm)	
Abstand in Millimeter	D	Abstand in Mikron	D	Abstand in Mikron	D	Abstand in Mikron	D
3[1]	80·8	200	80·2	80	80·2	1·6	80·4
2[1]	80·7	90	80·5	42	80·0	1·4	80·1
1[1]	80·8			18	80·0		
				17	80·2		
				15	80·0		
				10	80·2		
				8	80·3		
				3	80·4		
				2	80·2		

7. Messung von Amylacetat.

Nernst-Trog		Messtrog mit Platten ($r = 0{\cdot}5$ cm)		Messtrog mit Platten ($r = 0{\cdot}17$ cm)		Messtrog mit Platten ($r = 0{\cdot}1$ cm)	
Abstand in Millimeter	D	Abstand in Mikron	D	Abstand in Mikron	D	Abstand in Mikron	D
½	5·25	500	5·22	9	5·25	1·9	5·24
¼	5·26	200	5·23	4·6	5·26	1·4	5·26
¼	5·25	85	5·25	3	5·24		
		50	5·24	2	5·26		
		34	5·26				
		30	5·25				
		27	5·25				
		18	5·22				

8. Messung von Triolein.

Nernst-Trog		Messtrog mit Platten ($r = 0{\cdot}5$ cm)		Messtrog mit Platten ($r = 0{\cdot}17$ cm)		Messtrog mit Platten ($r = 0{\cdot}1$ cm)	
Abstand in Millimeter	D	Abstand in Mikron	D	Abstand in Mikron	D	Abstand in Mikron	D
3	3·78	200	3·83	15	3·83	2·5	3·82
1	3·78	70	3·81	8	3·83	2·2	3·80
½	3·81			3	3·80	1·9	3·813
¼	3·81					1·4	3·80
						1·2	3·80

[1]) Diese Messungen sind mit einem anderen Wasser ausgeführt als die übrigen Messungen.

Über die Vorgänge beim Trocknen und Wiederwässern einiger oberflächenreicher Niederschläge.

Von

Otto Hahn und **Martin Biltz.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 3. 27.)

Früher[1]) hat der eine von uns über Methoden berichtet, um aus dem Emaniervermögen von radioaktiv infizierten Körpern Rückschlüsse auf deren Oberflächenausbildung und -änderung zu ziehen. Das Prinzip der Methode sei hier kurz wiederholt. Ein radioaktiver Stoff, der durch seinen Zerfall eine Emanation liefert — im allgemeinen wurde das die Thoriumemanation entwickelnde Radiothor gewählt —, wurde in praktisch gewichtsloser Menge in feiner Verteilung an einen grossoberflächigen Körper angelagert durch gleichzeitiges Ausfällen des radioaktiven Stoffes mit dem zu untersuchenden Niederschlage. Die Anlagerung ist in diesen Fällen grosser Oberflächenentwicklung praktisch gleichbedeutend mit einem homogenen Einbau. Als Emaniervermögen wird das Verhältnis der ins Freie gelangenden Emanation zu der insgesamt gebildeten Emanation bezeichnet. Als oberflächenreiche Körper, in denen sich der Einbau der radioaktiven Substanz, vor allem des Radiothors, besonders leicht durchführen lässt, kommen insbesondere die Hydroxyde der Schwermetalle in Frage[2]). Die Untersuchungen hatten gezeigt, dass man mit Hilfe dieser neuen Methode über die Oberflächenausbildung und -änderungen solcher Stoffe Aussagen machen kann, die in ähnlich einfacher Weise auf anderem Wege nicht zu erhalten sind.

Die starke Abhängigkeit des Emaniervermögens dieser Oxyde von

[1]) O. Hahn, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 189 (1923); Ann. d. Chemie **440**, 121 (1924); Naturwissenschaften **12**, 1140 (1924).

[2]) Es ist für die hier behandelten Fragen ohne Bedeutung, aus welchem Material sich die das Gelgerüst aufbauenden Primärteilchen zusammensetzen, ob es sich um Oxyde handelt oder um definierte Hydrate, wie sie von Haber, Willstätter und ihren Schülern nach verschiedenen Methoden festgestellt worden sind. Der Einfachheit halber bezeichnen wir im folgenden die Präparate als Oxydhydrogele, ohne damit eine speziellere Aussage machen zu wollen.

ihrem Trocknungsgrad wurde in den früheren Mitteilungen lediglich auf zwei Ursachen zurückgeführt: auf irreversible Alterung (dauernde Oberflächenverkleinerung durch Kristallisation) und einen reversiblen Vorgang, nämlich temporäre Oberflächenverkleinerung durch Schrumpfung. Eine Änderung des Emaniervermögens der Präparate durch eine Adsorption der Emanation an den Präparaten, mit der also weder eine wirkliche Alterung noch eine Schrumpfung einherzugehen braucht, wurde nur für Fälle extremer Trocknung angenommen.

Die Gültigkeit dieser Voraussetzung erschien durch eine Arbeit von Kerschke[1]) erwiesen. Kerschke hatte eine ganze Reihe von Oxyden bei den verschiedensten Trocknungsgraden auf ihr Vermögen geprüft, die Emanation des Radiums beim Schütteln zu adsorbieren. Als Resultat hatte sich gezeigt, dass in der Tat nur extrem stark getrocknete Präparate ein ins Gewicht fallendes Adsorptionsvermögen erkennen liessen.

In der Zwischenzeit haben nun eingehende Versuche ergeben, dass die Bedingungen, unter denen damals gearbeitet wurde, doch nicht völlig einwandfrei waren. Die Präparate kamen nämlich nach ihrer Trocknung beim Überführen in die Adsorptionsschüttelgefässe mit der Aussenluft, also Feuchtigkeit enthaltender Luft, in Berührung; aber ein nur kurzes Verweilen an der Luft bedingt schon eine nicht unbeträchtliche Adsorption von Wasserdampf an den oberflächenreichen Niederschlägen, mit der Wirkung, dass diese Niederschläge beim Adsorptionsversuch nicht mehr den ursprünglichen Trocknungszustand aufweisen. Hinzu kommt, dass die zum Trocknen verwendeten Exsikkatoren ziemlich gross waren, so dass sich in ihnen der der konzentrierten Schwefelsäure entsprechende Trocknungsgrad der Luft nur äusserst langsam einstellte.

Nachdem diese Fehlerquellen erkannt waren, musste man doch mit der Möglichkeit rechnen, dass ein Teil der bei mässig getrockneten Präparaten beobachteten Änderungen im Emaniervermögen von einer Adsorption und nicht einer Schrumpfung herrührte, besonders im Hinblik auf die Tatsache, dass eine Schrumpfung solcher Präparate, wie sie oben verwendet wurden, unter den genannten Bedingungen bisher nach anderen Methoden nicht beobachtet worden ist. Wir haben deshalb die genauere Erforschung der Vorgänge, die die Änderung des Emaniervermögens beim Trocknen und Wiederwässern bedingen, unter möglichst vollständigem Ausschluss von Fehlerquellen erneut durchgeführt und nach verschiedenen Richtungen hin erweitert.

[1]) Diss. B. Kerschke, Berlin 1924; O. Hahn, Naturwissenschaften **12**, 1143 (1924).

Die im folgenden beschriebenen Versuche erstrecken sich auf:

1. Die Änderungen des Emaniervermögens radiothorhaltiger Niederschläge beim Trocknen und Wiederwässern unter gleichzeitiger quantitativer Bestimmung der Wasserabgabe und Wasseraufnahme.

2. Die Änderung des Emaniervermögens wie unter 1, bei gleichzeitigem Variieren der Herstellungsart der Niederschläge.

3. Die Änderungen des Emaniervermögens radiumhaltiger Niederschläge, wobei sich wegen der wesentlich längeren Lebensdauer der Radiumemanation gegenüber der des Thoriums gewisse Unterschiede in den Resultaten gegenüber den mit Thoremanation erhaltenen ergeben.

4. Adsorptionen unter einwandfreien Bedingungen mit einer neuen Apparatur.

5. Verdrängung der Emanation durch andere Substanzen als Wasserdampf, nämlich Kohlendioxyd, Methylchlorid, Äthylchlorid, Propan, Butan.

6. Die Geschwindigkeit der Regenerierung des Emaniervermögens getrockneter radiumhaltiger Hydrogele beim Wiederwässern.

Aus Zweckmässigkeitsgründen werden die unter 1 bis 3 genannten Versuche in Kapitel I, die unter 4 bis 6 genannten Versuche in Kapitel II besprochen.

I. Die Änderung des Emaniervermögens oberflächenreicher Oxydhydrogele unter verschiedenen Bedingungen.

A. Versuche mit Thoriumemanation.

1. Beschreibung der Methodik.

Die für die Versuche mit Thoriumemanation verwandten Präparate sind einerseits einige nach verschiedenen Methoden bereitete Eisenoxydhydrogele, andererseits Hydrogele des Thorium-, Zirkon- und Aluminiumoxyds.

a) Bestimmung der Wasseraufnahme und -abgabe.

Die in Form äusserlich trockener Brocken vorliegenden Präparate[1]) wurden im Achatmörser fein gepulvert[2]) und dann in Portionen von 10 bis 20 mg in kleine mit einem feinen Platindrahtbügel ver-

[1]) Über ihre Herstellung wird bei der Besprechung der einzelnen Versuche näheres gesagt werden.

[2]) Über Versuche, in denen die Präparate nicht gepulvert wurden, siehe die folgende Mitteilung des einen von uns.

sehene Schälchen gebracht. Diese Schälchen passten in Untersatzschalen und diese wieder in Glasdreifüsse, die in geräumige Wägegläser mit Schliffdeckel (7 cm Höhe, 4·5 cm Durchmesser) so eingeschmolzen waren, dass sich das betreffende Präparat genau im Mittelpunkte des Wägeglases befand. Das Wägeglas diente als Exsikkator zur Aufnahme der die gewünschte Luftfeuchtigkeit ergebenden Schwefelsäuremischungen (Tensionsflüssigkeiten) (siehe Fig. 1). Die Oberfläche der Schälchen war klein im Verhältnis zu der des Wägeglases. Die Wässerung und Entwässerung der Präparate geschah nach der von van Bemmelen[1]) angegebenen bekannten Methode. In das Wägeglas wurden etwa 5 cm^3 der Tensionsflüssigkeit eingefüllt. Die Tensionsflüssigkeiten bestanden aus Schwefelsäure-Wassergemischen verschiedenen Schwefelsäuregehaltes von bekannter Wasserdampftension. Die Wägegläser mit den Präparaten wurden luftdicht verschlossen und im Thermostaten bei $20 \pm 0·1°$ aufbewahrt. Verwandt wurden anfangs 6, später 9 verschiedene Tensionsflüssigkeiten. In der Tabelle 1 sind die Tensionen und relativen Luftfeuchtigkeiten für eine Anzahl Schwefelsäure-Wassermischungen zusammengestellt:

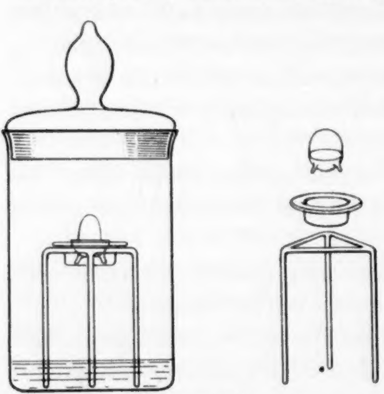


Fig. 1. Messexsikkatoren.

Tabelle 1.

Prozent H_2SO_4	Wasserdampftension in Millimeter Hg bei 20°	Feuchtigkeit in Prozent
100	0	0
76	0·5	3·0
68	1·5	9·1
60	3·0	18·2
52	5·8	35·2
44	8·5	51·5
37·7	10·9	66·0
24·3	14·6	88·5
0	16·5	100

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1894—1909, gesammelt in van Bemmelen, Die Adsorption, Leipzig 1910.

Gleichzeitig mit dem Gewicht der Präparate in Abhängigkeit von der in den Wägegläsern herrschenden Luftfeuchtigkeit wurde auch das Emaniervermögen bestimmt[1]). Zur Beschleunigung des Verfahrens diente es, dass zur Aufnahme einer Kurve mehrere Präparate benutzt wurden, die durch Teilung eines grösseren erhalten worden waren. Sie wurden gleichzeitig verschiedenen Wasserdampftensionen ausgesetzt. Die Präparate wurden hierin zunächst 7 Tage aufbewahrt. Dann wurden sie alle 2 Tage gewogen und ihr Emaniervermögen bestimmt, bis beides konstant war. Zum Schluss[2]) wurden alle Präparate über Schwefelsäure getrocknet, um aus den dann erhaltenen Gewichten die prozentischen Gewichtsdifferenzen der Präparate über den verschiedenen Wasserdampftensionen berechnen zu können. Das Emaniervermögen der trockenen Präparate musste übereinstimmen. Es wurden meist drei oder vier Präparate für die Aufnahme einer Kurve verwandt. Für die Wägungen wurden die Schälchen in ein passendes kleines Wägeglas gestellt. Die Wägungen geschahen auf einer Kuhlmann-Mikrowage. Die Ausarbeitung der Mikromethode geschah vor Anstellung der Hauptversuche mit Präparaten ohne eingelagertes Radiothor. Zu diesem Zwecke wurden von einer grösseren Oxydmenge 20 mg nach der Mikromethode und 3 bis 5 g nach der gewöhnlichen, van Bemmelenschen Methode gewässert und entwässert. Auf Vorversuche sei nicht eingegangen. Die sich schliesslich ergebende, oben beschriebene Methode gab in ihren Resultaten Übereinstimmung mit der van Bemmelenschen.

b) Bestimmung des Emaniervermögens.

Gemäss der Definition des Emaniervermögens sind zwei Messungen nötig. Es ist zu bestimmen die insgesamt gebildete Emanation und die ins Freie gelangte Emanation. Statt der Emanation selbst wurde, da genügend stark aktive Substanzen zur Verfügung standen, der aktive Niederschlag ($ThB + ThC$) zur Messung gebracht[3]). Als Mass der gesamten gebildeten Emanation wurde die maximale γ-Aktivität des gasdicht eingeschlossenen Präparates im Gleichgewicht verwandt. Es wird hierbei sowohl der aktive Niederschlag gemessen, der innerhalb des Präparates sitzt, als auch derjenige, der sich ausserhalb befindet und sich auf den Innenwänden des zum Einschluss benutzten Wägeglases niedergeschlagen hat. Der geringe Anteil des aktiven Niederschlags, der sich auf dem Präparat selbst aus der nach aussen gelangten Ema-

[1]) Beschreibung des Messverfahrens siehe Abschnitt b.

[2]) Bei einigen Versuchen wurde gleich von dem getrockneten Präparat ausgegangen.

[3]) Die Gründe hierfür sind in Ann. d. Chemie **440**, 121 (1924) dargelegt.

nation absetzt, wurde bei den Versuchen mit Radiothor nicht berücksichtigt (siehe aber auch S. 338, Anm. 1). Als Mass der ins Freie gelangenden Emanation wurde die Aktivität des Wägeglases sofort nach Herausnehmen des Präparates bestimmt. Man misst hierbei nur den aktiven Niederschlag, der sich an den Gefässwänden abgesetzt hat. Da die Muttersubstanz der Emanation keine durchdringenden γ-Strahlen emittiert, ist die Messmethode mit Hilfe der γ-Strahlen des aktiven Niederschlags einwandfrei.

Für die Aktivitätsmessungen wurde ein γ-Elektroskop von 8000 cm^3 Inhalt verwandt. Es erwies sich als bequem, statt der sonst üblichen Beobachtung des Blättchenabfalls durch ein Fernrohr das Blättchen mit Hilfe einer Sammellinse auf einen Schirm zu projizieren. Der Schirm war aus Millimeterpapier angefertigt, und man beobachtete durch eine Lupe den Abfall des Quarzfadens über ein bestimmtes Intervall. Es sei A die Aktivität des verschlossenen Wägeglases + Präparat, B die des leeren Wägeglases, dann ist das Emaniervermögen des Präparats gegeben durch $100 \cdot \frac{B}{A}$.

2. Versuche mit Eisenoxyd.

Wir wenden uns zunächst den Eisenoxydhydrogelen zu.

a) Herstellung.

α) Gefälltes Hydroxyd. Zwei Eisenoxydpräparate wurden durch Fällung verdünnter Eisenchloridlösung, die mit einer passenden Menge Radiothor versetzt war, mittels Ammoniak gewonnen.

α_1) Das eine Präparat wurde durch Eingiessen der verdünnten Eisenchloridlösung (etwa 0·1%ig) in einen geringen Überschuss verdünnten Ammoniaks in der Kälte gewonnen. Durch oftmaliges Dekantieren wurde der Niederschlag gewaschen, bis das Dekantat Ammoniak- und Chlor-frei war. Dann wurde auf einem gehärteten Filter abfiltriert und der Niederschlag über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

α_2) Das andere Präparat wurde in grundsätzlich gleicher Weise wie das vorige gewonnen, doch wurde 1%iges Ammoniak langsam unter starkem mechanischen Rühren in die verdünnte, radiothorhaltige Eisenchloridlösung eingegossen, bis die Flüssigkeit eben nach Ammoniak roch. Das Auswaschen geschah, indem der Niederschlag jedesmal etwa 2 Stunden mit Wasser verrührt wurde. Man liess dann absitzen und dekantierte ab. Das Verfahren wurde bis zur NH_3- und Cl-Frei-

heit des Dekantats wiederholt, was mehrere Tage in Anspruch nahm. Dann wurde auf einem gehärteten Filter abfiltriert und der Niederschlag über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

β) Ein drittes Eisenoxydpräparat wurde durch Ultrafiltration eines mit Radiothor versetzten Eisenoxydhydrosols hergestellt. Das verwandte Eisenoxydsol wurde durch 7tägige Dialyse eines 10%igen Merckschen Hydrosols im Neidleschen Dialysator[1]) erhalten. Zur Filtration wurde ein Membranfilter verwandt. Der Filterrückstand wurde im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

b) Ergebnisse.

Die Ergebnisse lassen sich leicht an Hand der beigefügten Tabellen und Kurven übersehen, in denen das Emaniervermögen und die Gewichtszunahme gegenüber dem schwefelsäuretrocknen Präparat in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit dargestellt ist. Das Präparat α_1 wurde in vier Teile geteilt. Die Proben tragen in der Tabelle die Bezeichnung *A*, *B*, *C*, *D*.

Tabelle 2.

Präparat	Luftfeuchtigkeit		Datum	Gewichtszunahme in Prozent	Emaniervermögen in Prozent
	in Prozent	in Millimeter *Hg*			
A	0	0	17. 6. 25	0	64·8
B	0	0	15. 6. 25	0	60·0
C	0	0	15. 6. 25	0	60·3 } 61·0
D	0	0	29. 5. 25	0	59·0
D	3·0	0·5	5. 6. 25	4·1	70·2
D	9·1	1·5	13. 6. 25	6·4	73·2
D	18·2	3·0	19. 6. 25	8·4	76·1
A	35·2	5·8	24. 6. 25	10·0	79·2
D	51·5	8·5	26. 6. 25	17·6	78·5
D	66·0	10·9	2. 7. 25	20·6	80·4
C	88·5	14·6	24. 6. 25	20·2	83·4
C	100	16·5	3. 7. 25	38·8	82·4
A	88·5	14·6	6. 7. 25	21·4	80·2
C	66·0	10·9	10. 7. 25	19·9	79·3
A	51·5	8·5	16. 7. 25	17·9	77·2
D	35·2	5·8	14. 7. 25	12·3	79·4
C	18·2	3·0	22. 7. 25	8·8	72·6
D	9·1	1·5	27. 7. 25	6·7	72·3
A	3·0	0·5	27. 7. 25	3·9	64·7
A	0	0	7. 8. 25	2·2	58·8
C	0	0	7. 8. 25	1·2 } 1·7	55·4 } 56·9
D	0	0	7. 8. 25	1·8	56·6

[1]) M. Neidle, Am. Soc. **38**, 1270 (1916); R. Wintgen u. M. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 405 (1923).

Das Präparat α_2 wurde in drei Teile geteilt. Die Proben tragen in der Tabelle 3 die Bezeichnung *P*, *Q*, *R*.

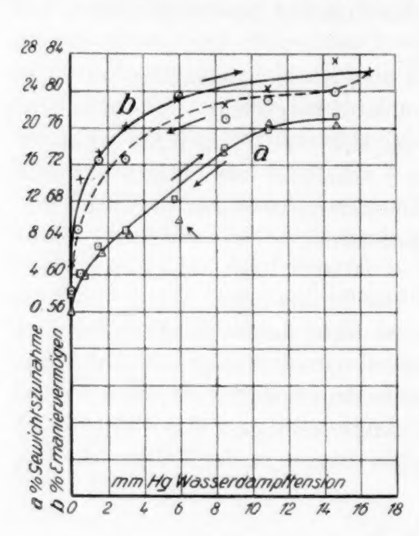


Fig. 2.
Eisenoxyd aus Ferrisalzlösung.

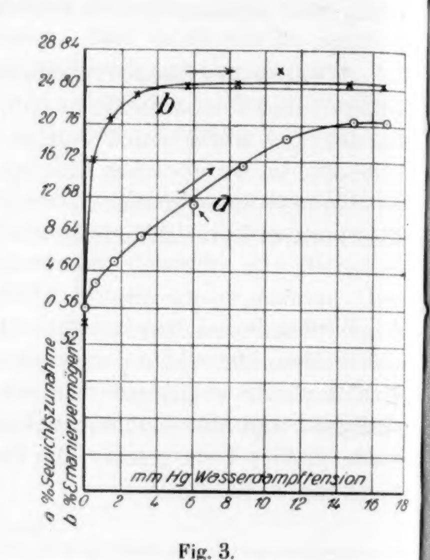


Fig. 3.
Eisenoxyd aus Ferrisalzlösung.

Tabelle 3.

Präparat	Luftfeuchtigkeit		Datum	Gewichtszunahme in Prozent	Emaniervermögen in Prozent
	in Prozent	in Millimeter *Hg*			
P	0	0	9. 1. 26	0	53·5 } 54·3
Q	0	0	9. 1. 26	0	55·2 }
R	0	0	9. 1. 26	0	54·3
P	3·0	0·5	25. 1. 26	2·3	71·9
Q	9·1	1·5	25. 1. 26	5·2	76·3
R	18·2	3·0	25. 1. 26	7·7	79·3
P	35·2	5·8	11. 2. 26	11·2	80·1
Q	51·5	8·5	11. 2. 26	15·6	80·3
R	66·0	10·9	9. 2. 26	18·8	81·8
P	88·5	14·6	19. 2. 26	20·8	80·4
Q	100	16·5	19. 2. 26	20·9	80·1

Das Präparat β wurde in fünf Teile geteilt. Die fünf Proben tragen die Bezeichnung *a*, *b*, *c*, *d*, *e*.

Tabelle 4.

Präparat	Luftfeuchtigkeit in Prozent	Luftfeuchtigkeit in Millimeter *Hg*	Datum	Gewichtszunahme in Prozent		Emaniervermögen in Prozent	
a	0	0	12. 3. 25	0		38·3	37·7
b	0	0	9. 3. 25	0		38·2	
c	0	0	9. 3. 25	0		37·8	
d	0	0	9. 3. 25	0		36·8	
e	0	0	9. 3. 25	0		37·4	
c	9·1	1·5	23. 3. 25	0·6		40·1	
d	35·2	5·8	23. 3. 25	3·0		43·2	
a	66·0	10·9	23. 3. 25	5·7		46·8	
e	88·5	14·6	23. 3. 25	17·9		52·6	
e	100	16·5	4. 4. 25	23·4		55·5	
a	66·0	10·9	4. 4. 25	7·0		50·1	
d	35·2	5·8	4. 4. 25	1·9		43·1	
c	9·1	1·5	4. 4. 25	0·1		40·4	
a	0	0	27. 4. 25	− 0·1	− 0·8	39·1	38·0
b	0	0	27. 4. 25	0·0		37·3	
c	0	0	27. 4. 25	− 1·7		37·4	
d	0	0	27. 4. 25	− 1·3		38·0	

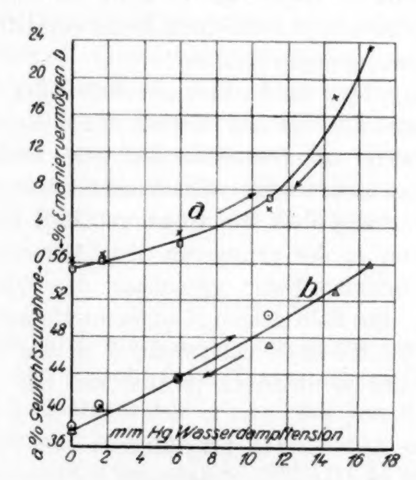


Fig. 4. Eisenoxyd aus Hydrosol.

c) Diskussion der Kurven 2—4.

Die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Eisenoxydhydrogele verhalten sich sowohl in bezug auf ihre Wasseraufnahme und -abgabe als auch auf ihr damit zusammenhängendes Emaniervermögen recht verschieden. Aus der Form der Wässerungs- und Entwässerungskurven (Kurven *a* der Figuren) in den Figuren 2 und 3 ergibt sich zu Anfang eine starke Gewichtszunahme mit steigender Wasserdampf-

tension, die später allmählich geringer wird. Im Falle des aus Eisenoxydsol bereiteten Gels ist der Gang anders. Die Gewichtszunahme verläuft anfangs langsamer als später. Die ersten Kurvenformen zeigen den typischen Anblick frischer Gele, die Kurve *a* der Fig. 4 den Anblick stark gealterter Gele. Sehr charakteristisch ist der Gang des Emaniervermögens. Die durch Fällen des Chlorids erhaltenen Präparate emanieren in feuchtem Zustande zu über 80%, ein Beweis für ihre enorme Oberflächenentwicklung. Nach etwa 14tägigem Trocknen sinkt das Emaniervermögen bei beiden auf rund 58%. Verschieden verlaufen aber die Kurven zwischen diesen Extremwerten. Schon bei ganz geringen Wasserdampftensionen steigt das Emaniervermögen sehr schnell an. Jedoch verläuft dieser Anstieg bei dem ohne besondere Vorsicht bereiteten Präparat α_1 (Kurve *b* der Fig. 2) allmählicher als bei dem Präparat α_2 (Kurve *b* der Fig. 3). Bei diesem Präparat ist schon bei etwa 18% Luftfeuchtigkeit der Höchstwert des Emaniervermögens erreicht; trotz bedeutender weiterer Wasseraufnahme steigt das Emaniervermögen nicht mehr. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der Präparate liegt vermutlich in der einheitlicheren Teilchengrösse von Präparat α_2 gegenüber α_1.

Im Gegensatz zu den hohen Emanierwerten der Präparate α_1 und α_2 stehen die Werte für das aus Eisenoxydsol bereitete Produkt β. Wie auch schon früher von dem einen von uns[1]) beobachtet, emaniert das gefällte Sol, besonders wenn dieses schon vor längerer Zeit bereitet wurde, viel weniger als die frisch gefällten Lösungen. Die Ursache liegt bestimmt in der geringeren Oberflächenentwicklung dieser gealterten „kristallisierten Sole" gegenüber den frischen „amorphen Niederschlägen"[2]). Die Sole zeigen Röntgeninterferenzen und zwar um so schärfer, je älter sie sind; entsprechend ist das Emaniervermögen des gefällten Sols um so niedriger, je älter das Sol war[3])[4]).

---

[1]) O. Hahn, Ann. d. Chemie **440**, 132 (1924).

[2]) F. Haber, Ber. **55**, 1717 (1922); J. Böhm und H. Niclassen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **132**, 1 (1923); J. Böhm, Zeitschr. f. anorg. Chemie **149**, 203 (1925).

[3]) O. Hahn, Ann. d. Chemie **440**, 132 (1924).

[4]) In einer vor kurzem erschienenen, interessanten Mitteilung von E. Wedekind und H. Fischer [Ber. **60**, 541 (1927)] beschreiben diese Verfasser einen charakteristischen Farbeneffekt zwischen frisch gefälltem (aus Ferrisalzlösung gewonnenen) Eisenoxydgel und Blausäure. Bei gealtertem Gel tritt dieser Fffekt nicht auf, ebensowenig an einem frisch bereiteten Eisenoxydsol. Das Ausbleiben der Reaktion bei dem Hydrosol ist unseres Dafürhaltens durch die wesentlich kleinere Oberflächenentwicklung des „kristallisierten" Sols zu deuten, hat also wohl die gleiche Ursache, wie sie die Verfasser für das gealterte Gel angeben.

Es sei darauf hingewiesen, dass man bei den aus Solen bereiteten Präparaten keine homogene Verteilungen des Radiothors wie bei den gefällten Niederschlägen annehmen darf, sondern Adsorption des Radiothors an der Oberfläche der Kristalle[1]).

3. Versuche mit einigen anderen Hydrogelen (Thorium-, Zirkon- und Aluminiumoxydgelen).

a) Herstellung.

α) Thoriumoxyd. Verdünnte Thoriumnitratlösung (an $Th(NO_3)_4 . H_2O$ 0·075%ig) wurde mit Radiothor versetzt und genau, wie es beim Eisenoxyd unter α_2 beschrieben ist, mit Ammoniak gefällt, gewaschen und filtriert. Das Präparat wurde an der Luft getrocknet.

β) Zirkonoxyd. Verdünnte Zirkonnitratlösung wurde mit *Rdth* versetzt und genau wie es beim Eisenoxyd unter α_2 beschrieben ist, mit Ammoniak gefällt, gewaschen, filtriert und über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

γ) Aluminiumoxyd. Eine verdünnte Aluminiumchloridlösung wurde mit Radiothor versetzt und wie beim Eisenoxyd unter α_2 gefällt und gewaschen. Das Absitzen musste durch Zentrifugieren beschleunigt werden, da es sonst viele Tage dauerte. Der Rückstand vom letzten Zentrifugieren wurde zunächst über Schwefelsäure eingetrocknet, bis er fest wurde und dann weiter an der Luft getrocknet.

b) Ergebnisse.

Die Ergebnisse sind wie die mit dem Eisenoxyd erhaltenen in den Tabellen 5 bis 7 und Kurven 5 bis 7 zusammengefasst.

Das Thoroxydpräparat wurde in vier Teile geteilt. Die vier Proben tragen die Bezeichnung α, β, γ, δ.

---

[1]) Vgl. O. Hahn, Ann. d. Chemie **440**, 132 bis 133 (1924): Im Falle der Ausflockung der Gele aus kolloider Lösung wird das Radiothor nicht in die Masse der Hydroxydteilchen eingebaut, sondern es kann nur an deren Oberfläche adsorbiert werden. Dass die verschieden alten Präparate dennoch die beobachteten grossen Unterschiede in ihrem Emaniervermögen zeigen, wird wohl so zu erklären sein, dass die alten grösseren Kriställchen sich bei der Ausfällung regelmässiger zusammenlagern als die frischen, sehr kleinen, regellos gelagerten. Aus einer Anhäufung der letzteren führen mehr Wege nach aussen als im ersteren Falle, die Emanation hat mehr Möglichkeiten zu entweichen, das Emaniervermögen ist höher als im ersteren Falle.

Tabelle 5.

Präparat	Luftfeuchtigkeit		Datum	Gewichtszunahme in Prozent	Emaniervermögen in Prozent
	in Prozent	in Millimeter *Hg*			
α	88·5	16·5	16. 4. 26	13·4	87·0
β	66·0	14·6	16. 4. 26	11·2	86·1
γ	51·5	8·5	16. 4. 26	10·0	86·1
δ	35·2	5·8	17. 4. 26	8·0	86·2
α	18·2	3·0	12. 6. 26	7·1	88·6
β	9·1	1·5	8. 5. 26	4·3	86·7
γ	3·0	0·5	8. 5. 26	2·3	84·5
α	0	0	9. 7. 26	0	62·1
β	0	0	12. 6. 26	0	64·5
γ	0	0	12. 6. 26	0	64·6
δ	0	0	8. 5. 26	0	62·3
	3·0	0·5	18. 5. 26	1·3	71·9
β	9·1	1·5	6. 7. 26	2·3	72·7
γ	18·2	3·0	7. 7. 26	3·3	73·0

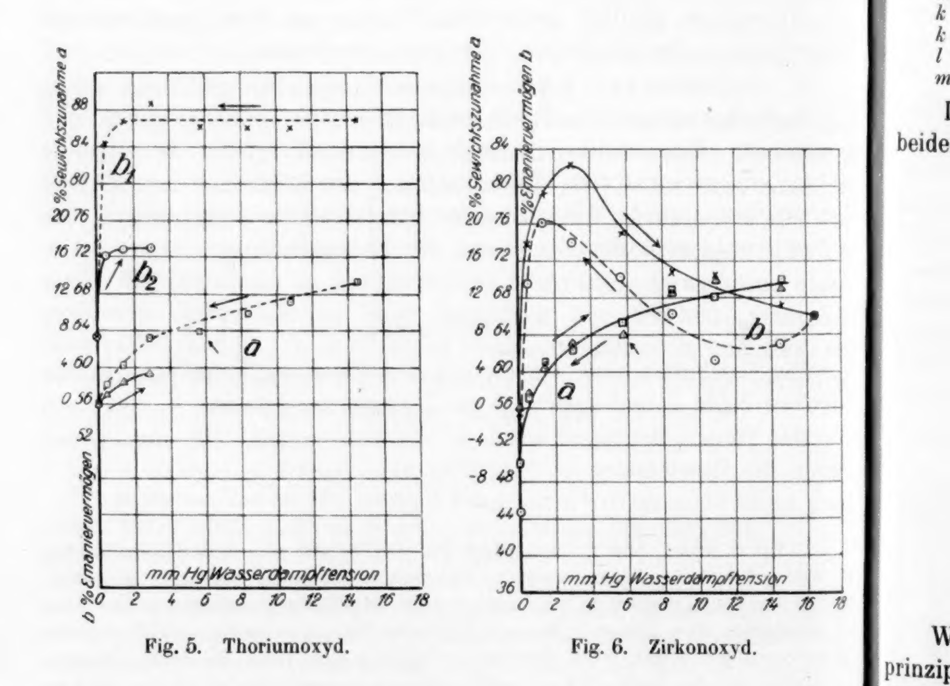


Fig. 5. Thoriumoxyd.

Fig. 6. Zirkonoxyd.

Das ZrO_2-Präparat wurde in drei Teile geteilt. Die Proben tragen die Bezeichnungen *k*, *l*, *m*.

Tabelle 6.

Präparat	Luftfeuchtigkeit		Datum	Gewichtszunahme in Prozent	Emaniervermögen in Prozent
	in Prozent	in Millimeter *Hg*			
k	0	0	7. 10. 25	0	56·3
l	0	0	7. 10. 25	0	55·7 } 55·6
m	0	0	7. 10. 25	0	54·9
k	3·0	0·5	14. 10. 25	1·6	73·8
l	9·1	1·5	14. 10. 25	4·4	79·3
m	18·2	3·0	14. 10. 25	6·9	82·3
k	35·2	5·8	24. 10. 25	7·9	75·0
l	51·5	8·5	24. 10. 25	12·3	70·5
m	66·0	10·9	24. 10. 25	13·8	70·3
k	88·5	14·6	5. 11. 25	13·0	67·2
l	100	16·5	5. 11. 25	18·3	66·1
l	88·5	14·6	26. 11. 25	14·1	63·2
k	66·0	10·9	1. 12. 25	12·1	61·1
m	51·5	8·5	16. 11. 25	12·9	66·4
m	35·2	5·8	5. 12. 25	9·1	70·2
l	18·2	3·0	23. 12. 25	6·5	74·1
m	9·1	1·5	23. 12. 25	5·0	76·2
k	3·0	0·5	23. 12. 25	1·2	69·7
k	0	0	12. 1. 26	−2·6	45·1
l	0	0	11. 1. 26	−2·0 } −2·0	45·0 } 45·0
m	0	0	11. 1. 26	−1·4	44·9

Das Aluminiumoxyd-Präparat wurde in zwei Teile geteilt. Die beiden Proben tragen die Bezeichnung *C* und *D*.

Tabelle 7.

Präparat	Luftfeuchtigkeit		Datum	Emaniervermögen in Prozent
	in Prozent	in Millimeter *Hg*		
C	100	16·5	26. 3. 26	74·0
D	88·5	14·6	26. 3. 26	81·9
C	66·0	10·9	21. 4. 26	79·0
D	51·5	8·5	16. 4. 26	80·0
D	35·2	5·8	1. 5. 26	66·9
C	18·2	3·0	18. 5. 26	66·8
D	9·1	1·5	15. 5. 26	51·6
C	3·0	0·5	7. 7. 26	46·6
D	0	0	12. 6. 26	26·5
D	3·0	0·5	28. 6. 26	29·6
C + D	9·1	1·5	30. 9. 26	43·0

c) Diskussion der Kurven 5 bis 7[1]).

Was die Kurve des Thoriums anlangt, so ist diese insofern von prinzipieller Bedeutung, als ja das Thorium mit dem ihm eingelagerten

[1]) Die in den Fig. 2, 3, 5 und 6 durch hinweisende Pfeile gekennzeichneten Punkte der Gewichtszunahme-Kurven, deuten auf eine Unstetigkeit bei etwa 6 mm Luftfeuchtigkeit. Sie entsprechen wahrscheinlich den von van Bemmelen u. a. gefundenen Knicken.

Radiothor isotop ist, also in diesem Falle die Trägersubstanz und das die Emanation abgebende Radioelement sicher in absolut homogener Verteilung vorliegen.

Die Kurve b_1 der Fig. 5 ist nun ausserordentlich ähnlich der entsprechenden Kurve b der Fig. 3; also auch im Falle des Eisenoxyds kann man hieraus den Schluss auf homogene Verteilung des Radioelements in der Trägersubstanz ziehen. Auch beim Thorium ist der Maximalwert des Emaniervermögens schon bei kleiner Wasserdampftension erreicht. Es erreicht die erstaunlich hohen Werte von 86 bis 88%! Hier tritt nun aber ein neues Moment hinzu, das beim Eisenoxyd nicht beobachtet wird: Die irreversible Alterung. Sie ist daran zu erkennen, dass beim Wiederwässern des getrockneten Präparats das Emaniervermögen nicht mehr die hohen Werte erreicht wie ursprünglich. Der Kurvenast b_2 zeigt dies in aller Deutlichkeit.

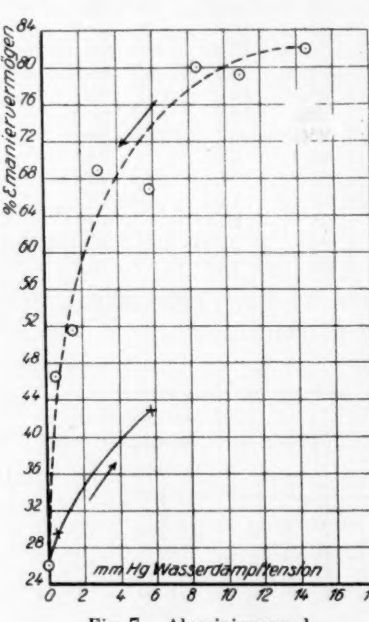


Fig. 7. Aluminiumoxyd.

Ähnliche Verhältnisse beobachten wir auch beim Zirkon- und Aluminiumoxyd. Die Werte für das Emaniervermögen bei der Wässerung des Zirkonoxyds liegen alle höher als bei der folgenden Entwässerung. Ausserdem findet sich ein zweiter Effekt angedeutet: Ein Rückgang des Emaniervermögens mit steigender Wasserdampftension. Hierauf wird in der folgenden Abhandlung eingegangen werden.

Was die Aluminiumoxydpräparate anlangt, so ist ihre Alterungsgeschwindigkeit so gross und von Zufälligkeiten so sehr abhängig, dass die mit zwei Präparaten erhaltenen Werte sich nur schlecht zu einer Kurve vereinigen lassen, obgleich die beiden Präparate erst kurz vor Beginn der Versuche durch Teilung eines einzigen gewonnen waren. Wie sehr das Emaniervermögen der Aluminiumoxydpräparate von zufälligen Faktoren abhängt, erkennen wir auch daran, dass ein Gel, das in fast gleicher Weise hergestellt war wie dasjenige der Fig. 7, schon von Beginn an nicht höher als zu 40% emanierte.

Als Ergebnis der Emanierversuche an Oxydhydrogelen mit eingelagertem Radiothor ist das folgende hervorzuheben. Der Anstieg des Emaniervermögens mit steigender Luftfeuchtigkeit ist keineswegs geradlinig, wie erste, vorläufige, mehr qualitative Versuche erwarten liessen. Er erfolgt vielmehr, wenigstens bei den aus Metallsalzlösungen gefällten Oxyden, anfangs sehr rasch, später viel langsamer. In dem irreversiblen Rückgang des Emaniervermögens der verschiedenen Gele haben wir ein äusserst empfindliches Mittel an der Hand, die „Alterung" solcher Gele festzustellen. In voller Bestätigung der früheren Versuche erkennt man die ausserordentlich geringe „Alterung" der Eisenoxydgele gegenüber anderen Metalloxydgelen. Besonders das Aluminiumoxydgel zeichnet sich durch grosse Kristallisationstendenz aus.

B. Versuche mit Radiumemanation.

Die bisher besprochenen Versuche wurden alle mit Radiothor als Emanation abgebende Substanz durchgeführt. Es war nun von Interesse, statt des Radiothors auch das Radium als Emanationsquelle zu verwenden. Die Radiumemanation hat eine 5000mal grössere Lebensdauer als die Thoremanation. Bei Verwendung radiothorhaltiger Präparate ist es notwendig, das Material in nicht zu dicken Schichten zu benutzen, weil sonst bei der grossen Zerfallsgeschwindigkeit der Thoremanation ($T = 54$ Sekunden) ein wesentlicher Teil der Emanation schon beim Diffundieren durch das Material zerfällt (siehe hierzu auch die folgende Mitteilung von M. Biltz). Bei Verwendung der Radiumemanation fällt diese Notwendigkeit fort. Wir haben uns häufig davon überzeugt, dass das Emaniervermögen dicker Krusten in diesem Falle genau denselben Betrag zeigt, wie wenn das gleiche Material fein pulverisiert in dünner Schicht zur Messung gelangt.

1. Beschreibung der Methodik.

Die beiden gemäss S. 327 zur Bestimmung des Emaniervermögens notwendigen Werte wurden wie beim Thoriumoxyd durch γ-Strahlenaktivitätsmessungen gewonnen. Es wurde wie bei der Thoremanation als Mass der insgesamt gebildeten Emanation die Maximalintensität des gasdicht eingeschlossenen Präparats im Gleichgewicht verwandt. Als Mass der ins Freie gelangenden Emanation konnte hier jedoch nicht die Aktivität des leeren Gefässes benutzt werden, da der aktive Niederschlag des Radiums eine so kurze Lebensdauer besitzt, dass bereits während der Messung merkbare Mengen zerfallen. Es wurde daher folgendermassen verfahren: Das Wägeglas plus Präparat (im

Gleichgewicht) wurde gemessen; die Gesamtaktivität sei A. Dann wurde das Wägeglas geöffnet, das Präparat allein in einem inaktiven Wägeglas gleicher Dimensionen gemessen; die Aktivität des Präparats allein sei C.

Dann ist das Emaniervermögen in Prozenten gegeben durch $100 - \left(100 \cdot \frac{C}{A}\right)$.

Hierbei ist allerdings noch eine gewisse Korrektur anzubringen, weil ein geringer Teil des aktiven Niederschlags, der aus der nach aussen gelangten Emanation stammt, sich auf dem Präparat selbst — gleichsam als Regen — abgesetzt hat und dessen Aktivität zu hoch erscheinen lässt. Bei den von uns verwendeten Grössen des Wägeglases und der Präparate war dieser Betrag des aktiven Niederschlags etwa 2% der durch das Entweichen der Emanation aus dem Präparat in das Wägeglas gelangten Emanationsmenge. Bei schwächer emanierenden Präparaten ist dieser Prozentsatz zu vernachlässigen, er fällt aber bei sehr hoch emanierenden Stoffen ins Gewicht. Emaniert z. B. ein Radiumpräparat zu 99%, dann findet sich primär nur 1 Teil der Aktivität im Präparat, 99 ausserhalb desselben; die zwei Prozent „aktiver Regen“ machen für das Präparat also das Doppelte seiner wahren Aktivität aus[1]).

2. Versuche.

a) Herstellung.

Die Herstellung der Präparate geschah nach den von O. Hahn und J. Heidenhain[2]) angegebenen Gesichtspunkten. Etwa 100 Teile Eisenchlorid und 1 Teil Radiumchlorid wurden mittels Ammoniak plus Ammonkarbonat gefällt. Die Fällung geschah durch Eingiessen der Eisen-Radiumlösung in einen grossen Überschuss des Fällungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur. Bei dieser Art der Herstellung wird das Eisenoxyd negativ aufgeladen, es adsorbiert die positiv geladenen Radiumionen an seiner sehr grossen Oberfläche, und diese werden durch die in reichlicher Menge vorhandenen Karbonationen

---

1) Bei den Thorpräparaten tritt dieser „Regeneffekt“ natürlich auch auf; er wurde aber, wie weiter oben schon erwähnt, vernachlässigt, und zwar deshalb, weil die Thorpräparate niemals so hoch emanieren wie Radiumpräparate unter gleichen Bedingungen. Wir sind uns aber bewusst, dass aus den angegebenen Gründen das Emaniervermögen sehr hoch emanierender Thorpräparate in Wirklichkeit noch etwas höher ist, als es nach unserer äusserst einfachen Messmethode bestimmt wird.

2) Chem. Ber. **59**, 284 (1926).

als Radiumkarbonat an den Eisenoxydniederschlag fixiert[1]). Eingehende Versuche haben gezeigt, dass in auf diese Weise hergestellten Niederschlägen das Radium auch beim sehr gründlichen Auswaschen des Niederschlags nicht oder nur in vernachlässigbar geringer Menge in das Filtrat geht. Solche Niederschläge sind oft anfänglich durch ein über 99%iges Emaniervermögen ausgezeichnet; alle zeigen indessen während der ersten Monate eine geringe, aber deutliche irreversible „Alterung". Der Betrag des anfänglichen maximalen Emaniervermögens und die folgende irreversible Alterung ist augenscheinlich sehr stark von den Herstellungsbedingungen abhängig. Bei den radiothorhaltigen Eisenoxydgelen wurde diese Empfindlichkeit von der Bereitungsweise in viel geringerem Masse gefunden. Der Grund liegt offensichtlich darin, dass wir es im Falle der radiumhaltigen Niederschläge mit sehr heterogenen Systemen zu tun haben. Das Radiumkarbonat hat eine grosse Neigung zur Kristallisation, und wo sich den Molekülen die Gelegenheit dazu bietet, werden sie zu grösseren Kriställchen zusammenwachsen. Von den bei der Herstellung wahllos an der Oberfläche des Eisenoxydgels adsorbierten Radiumkarbonatteilchen wird sich ein Teil, besonders beim Austrocknen, vereinigen, das Emaniervermögen sinken.

Im Gegensatz zu den fast völlig reversiblen Radiothorgelen wurde diese Erscheinung beim Radium in allen Fällen beobachtet. Es wurde daher auch von einem eingehenden systematischen Studium hochemanierender Radiumgele abgesehen und nur zum Vergleich mit den Radiothorgelen eine Anzahl Präparate untersucht.

b) Ergebnisse.

Als allgemeines Resultat ergab sich eine ähnliche Abhängigkeit des Emaniervermögens vom Wassergehalt der Präparate wie bei den Präparaten mit eingelagertem Radiothor. Einige der hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 8 und 9 dargestellt.

Tabelle 8.

Luftfeuchtigkeit in Prozent	Emaniervermögen in Prozent
an der Luft	98
3·0	93·9
18·2	95·0
an der Luft	96·1 96·3 96·5

[1]) Siehe hierzu auch: O. Hahn, O. Erbacher und N. Feichtinger, Chem. Ber. **59**, 2014 (1926).

Tabelle 9.

Luftfeuchtigkeit in Prozent	Emaniervermögen in Prozent
an der Luft	96
0	76
3·0	88
9·1	90
an der Luft	93

Dass bei gleich bereiteten Präparaten die Werte für das Emaniervermögen reproduzierbare Grössen sind, sieht man aus den Zahlen der Tabelle 10. Hier sind aus einem Sammelpräparat fünf Proben abgeteilt und vier davon getrennt über reiner Schwefelsäure getrocknet worden. Nach längerem Stehen ist bei allen das Emaniervermögen von ursprünglich 98·6% auf etwa 90% gesunken. Ein über 35% Feuchtigkeit zur Kontrolle aufbewahrtes Präparat zeigte zur gleichen Zeit und einen Monat später noch das ursprüngliche hohe Emaniervermögen.

Tabelle 10.

Präparat	Luftfeuchtigkeit in Prozent	Datum	Emaniervermögen in Prozent
V	0	3. 11. 26	89·0
W	0	3. 11. 26	89·3
X	0	3. 11. 26	90·3
Y	0	4. 11. 26	90·2
Z	35·2	4. 11. 26	98·5
Z	35·2	3. 12. 26	98·6

Völlig trockene Luft, aber auch eine solche bis zu etwa 18% Feuchtigkeit bewirkt ein beträchtliches Sinken des Emaniervermögens. Es ist deutlich, dass der Maximalwert des Emaniervermögens schon bei geringerer Luftfeuchtigkeit erreicht ist als bei der Mehrzahl der Präparate mit eingelagertem Radiothor. Werden die Präparate wieder hohen Wasserdampftensionen ausgesetzt, dann regenerieren sie sich, aber fast niemals vollkommen. Es ist ausser dem reversiblen Vorgang eine wirkliche irreversible Alterung eingetreten. Die Gründe hierfür wurden oben bereits dargelegt.

II. Über die den Änderungen des Emaniervermögens zugrunde liegenden Ursachen.

A. Bisherige Anschauung.

Wir wenden uns zunächst zu den Ergebnissen mit den radiothorhaltigen Präparaten. In den oben erwähnten Mitteilungen des einen von uns[1]) wurden die Änderungen des Emaniervermögens oberflächenreicher radiothorhaltiger Niederschläge beim Trocknen im wesentlichen auf zwei Ursachen zurückgeführt: Einmal auf die irreversible Alterung und damit Oberflächenverkleinerung durch Kriställchenvergrösserung, andererseits auf eine reversible Oberflächenverkleinerung durch Schrumpfung beim Austritt des Wassers aus den Kapillaren und Wänden des trocknenden Gels. Die naheliegende Annahme einer Adsorption der Emanation an den Wänden des Gels beim Trocknen als dritte Ursache wurde nur in Fällen extremer Trocknung als zu Recht bestehend angenommen. Nun wurde schon oben (S. 324) dargelegt, dass die Adsorptionsversuche von Radiumemanation an getrockneten Oxydgelen, die keinerlei merkliche Adsorption von Emanation ausser in Fällen sehr starker Trockung hatten erkennen lassen, sich nicht als völlig beweiskräftig erwiesen haben. Die aus den Versuchen gefolgerten Schlüsse, nämlich Nichtadsorption bei der üblichen Trocknung der Präparate, bedurften also der Nachprüfung durch neue Versuche unter einwandfreien Bedingungen. Es handelte sich also im wesentlichen darum festzustellen, ob und zu welchem Betrage die früher auf reversible Schrumpfung zurückgeführten Änderungen im Emaniervermögen doch durch eine Adsorption der Emanation erklärt werden können. Zu diesem Zwecke wurden drei Gruppen von Versuchen angestellt.

1. Neue Adsorptionsversuche an Gelen verschiedenen Trocknungsgrades.
2. Versuche über Adsorptionsverdrängung mit Hilfe anderer Gase.
3. Versuche über die Geschwindigkeit der Regenerierung des Emaniervermögens getrockneter Gele beim Wiederwässern.

B. Neue Versuche.

1. Adsorptionsversuche an Gelen verschiedenen Trocknungsgrades.

a) Versuchsmethodik.

Wegen der ausserordentlichen Begierde, mit der scharf getrocknete Oxydgele Wasser anziehen, durften diese vor Anstellung der Adsorptionsversuche nicht mit gewöhnlicher Luft in Berührung kommen. Die

[1]) O. Hahn, loc. cit.

Trocknung der Präparate wurde daher im Schüttelgefäss selbst vorgenommen. Mit Hilfe eines Normalschliffes wurde das Schüttelgefäss *A* (Fig. 8), in welchem das Präparat, etwa 3 g, von vornherein sich befand, mit einem Gefäss *B* verbunden, das das zur Trocknung benutzte Schwefelsäure-Wassergemisch enthielt. Von *a* her wurde das ganze bei offenen Hähnen *a* und *b* ausgepumpt. Dann wurde *a* geschlossen. Nach beendeter Trocknung (2—3 Wochen) wurde *b* geschlossen, die Kapillare *d* abgebrochen und *B* abgenommen. Zum Einfüllen einer bekannten Dosis Emanation wurde eine in Anlehnung an Kerschke[1]) konstruierte Apparatur verwandt. Da aber geringere Gelmengen als durch Kerschke verwandt wurden, wurde eine gegenüber der Kerschkeschen verkleinerte Apparatur benutzt. Sie ist in Fig. 9 abgebildet.

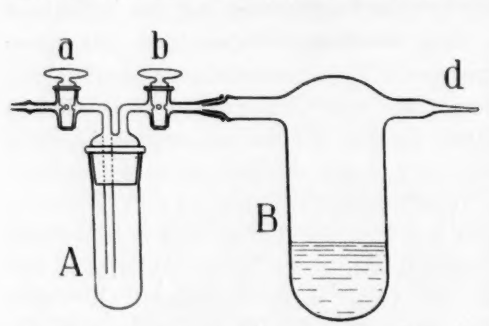


Fig. 8. Trocknungsgefäss für Adsorptionsversuche.

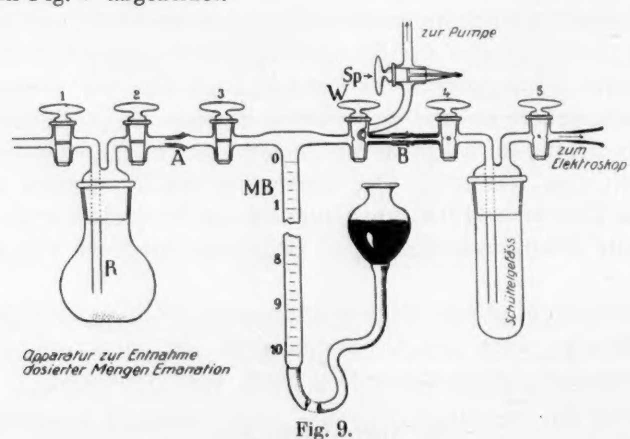


Fig. 9.

In dem durch die Hähne *1* und *2* verschlossenen Kolben *R* befindet sich ein emanierendes Radiumpräparat. Durch Senken der Quecksilberniveaukugel und Öffnen der Hähne *1*, *2* und *3* (bei geschlossenem Dreiweghahn *W*) wird emanationshaltige Luft in die 10 cm^3 fassende Bürette eingesaugt. Zur Erzielung einer homogenen Durch-

[1]) B. Kerschke, Diss., Berlin 1924.

mischung der Emanation in der Bürette *MB* war deren unteres Ende mit einem kleinen Heizdraht umwickelt, der auf 150° geheizt wurde. Unterstützt durch mehrfaches Heben und Senken des Niveaugefässes wurde hierdurch die völlig homogene Verteilung der Emanation erreicht.

Das Einsaugen eines an der Bürette abzulesenden Volumens der emanationshaltigen Luft in das Schüttelgefäss geschah nach Evakuierung des Schüttelgefässes (hierzu passende Stellung des Dreiweghahnes in der Figur) durch Umstellung des Dreiweghahns. Vor jeder Bürettenablesung wurde das Quecksilber in der Niveaukugel mit dem in der Bürette auf gleiche Höhe gebracht. Das so erhaltene Volumen des Luft-Emanationsgemisches wurde auf 0° und 760 mm umgerechnet. Eine Bürettenfüllung reichte für drei Versuche. Jeder Adsorptionsversuch wurde zwischen zwei Leerversuchen eingegabelt, indem vor und nach den Hauptversuchen je einmal ein bekanntes Volumen in ein leeres Schüttelgefäss eingesaugt wurde. Nach Abnahme des Schüttelgefässes vom Füllapparat wurde durch 5 Minuten dauerndes Schütteln das Adsorptionsgleichgewicht der Emanation zwischen Präparat und Gasraum erreicht (Kerschke), darauf die nicht adsorbierte Emanation in ein Emanationselektroskop gesaugt und nach Erreichung des Gleichgewichtes mit ihrem aktiven Niederschlage ($3^1/_2$ Stunden) gemessen. Aus den Aktivitäten der Emanation in den beiden Leermessungen (hier war das Schütteln vor dem Einsaugen ins Elektroskop natürlich unnötig) liess sich unter Berücksichtigung des Zerfalls der Emanation und des verwandten Volumens die Aktivität der Emanation in der Hauptmessung berechnen. Es wurde das Mittel der aus den beiden Leermessungen erhaltenen Werte, die innerhalb von 2% übereinstimmten, genommen. Aus der beim Schüttelversuch zu niedrig gefundenen Aktivität wurde die vom Präparat adsorbierte Emanationsmenge berechnet.

b) Herstellung der Präparate.

In der Kälte gefällt. Es wurden einige von Kerschke bereitete Eisenoxydpräparate benutzt, die seit mehreren Monaten in Exsikkatoren über Phosphorpentoxyd aufbewahrt waren. Die Präparate waren tief dunkelbraun. Sie wurden 14 Tage über Schwefelsäure aufbewahrt, dann gewogene Mengen auf drei Schüttelgefässe verteilt und dort den Tensionen 0, 3·0 und 9·1% Feuchtigkeit ausgesetzt.

In der Hitze gefällt. 4%ige Eisenchloridlösung wurde bei 70° unter mechanischem Rühren mit einem geringen Überschuss 10%igen Ammoniaks gefällt. Das Auswaschen geschah 10mal mit je 2 Liter heissem Wasser, indem man den Niederschlag jedesmal 5 Minuten

damit rührte, absitzen liess, von ihm abheberte usw. Das letzte Dekantat gab mit Silbernitrat nur noch eine eben erkennbare Opaleszenz. Es wurde abfiltriert, auf dem Wasserbad getrocknet und fein gepulvert. Die Präparate sind hellbraun. Sie wurden 14 Tage über Schwefelsäure getrocknet, dann gewogene Mengen auf vier Schüttelgefässe verteilt und dort den Tensionen 0, 3·0, 9·1 und 18·2% Luftfeuchtigkeit ausgesetzt.

c) Ergebnisse.

Einige Vorversuche dienten der Feststellung, wieviel Emanation von den Wänden des über Schwefelsäure getrockneten Schüttelgefässes adsorbiert werden. Es wurde *A* ungefüllt gelassen, *B* mit Schwefelsäure gefüllt und dann wie üblich verfahren. Die Adsorption durch die Wände betrug 2%, eine Menge, die gegenüber der von Eisenoxyd über Schwefelsäure adsorbierten vernachlässigt werden kann. Die Adsorption der höheren Wasserdampftensionen ausgesetzten Glaswände wird unmessbar gering sein.

Tabelle 11. In der Kälte gefällte Präparate.

Relative Luftfeuchtigkeit in Prozent	Gramm H_2SO_4-trockenes Gel	Adsorbierte Emanation in Prozent	Pro Gramm Gel adsorbierte Emanation in Prozent	
0	1·515	28·8	18·9	17·4
0	1·515	24·6	16·2	
0	1·515	25·0	16·4	
3·0	1·604	7·4	4·6	4·4
3·0	1·604	6·5	4·1	
9·1	1·457	0	0	
9·1	1·457	0	0	

Tabelle 12. In der Hitze gefällte Präparate.

Relative Luftfeuchtigkeit in Prozent	Gramm H_2SO_4-trockenes Gel	Adsorbierte Emanation in Prozent	Pro Gramm Gel adsorbierte Emanation in Prozent
0[1]	3·107	16·6	5·3
3·0	3·166	9·8	3·1
9·1	3·128	3·6	1·2
18·2	3·158	0	0
Kontrollbestimmung.			
0[2]	3·107	43·1	13·9
3·0	3·166	8·2	2·6
9·1	3·128	7·2?[3]	2·3?
18·2	3·158	2·7	0·86

[1] Es wurde 2 Wochen getrocknet. [2] Es wurde 3 Monate getrocknet.
[3] Eine Leermessung verunglückte.

c) Diskussion.

Die Adsorptionsversuche zeigen, dass die längere Zeit über Schwefelsäure getrockneten Eisenoxydpräparate in der Tat die ihnen von aussen dargebrachte Emanation zu einem nicht unbeträchtlichen Betrage adsorbieren, und zwar ist das Adsorptionsvermögen des kalt gefällten Gels wesentlich höher als das des heiss gefällten. Auch bei einer Luftfeuchtigkeit von 3% lässt sich noch eine deutliche, wenn auch kleine Adsorption erkennen. Bei 9% ist eine Adsorption beim kalt gefällten Gel nicht mehr nachweisbar, während das heiss gefällte Präparat noch eine schwache Wirkung zeigt, die wohl noch ausserhalb des Messfehlers liegt.

An sich lässt sich das Adsorptionsvermögen der inaktiven Gele für von aussen dargebotene Emanation mit dem Adsorptionsvermögen der radioaktiven Gele für ihre eigene Emanation nicht ohne weiteres vergleichen. Macht man die Schüttelversuche mit steigender Menge Gel, so erhält man bei kleineren Gelmengen Proportionalität zwischen adsorbierter Menge und Gelmenge. Man erhält einen dem anfänglichen geradlinigen Anstieg der Adsorptionsisotherme entsprechenden Verlauf der Adsorption. Bei den aktiven Präparaten lässt sich dagegen kein unterschiedliches Verhalten feststellen, wenn in gleichen Präparatmengen verschieden viel Emanation entsteht oder wenn — was dasselbe bedeutet — gewichtsmässig verschiedene Gelmengen die gleiche Emanationsmenge entwickeln. Der nach aussen gelangende Prozentsatz an Emanation ist unabhängig von der absoluten Menge. Man sieht dies deutlich, wenn man die Messungen des Emaniervermögens einmal mit Hilfe der Emanation selbst, das andere Mal mit Hilfe der γ-Strahlen des aktiven Niederschlags durchführt. Bei gleicher Gewichtsmenge Gel wird im letzten Fall 10000mal mehr Emanation gemessen als im ersten; ein prinzipieller Unterschied in den Ergebnissen zeigte sich durch die verschiedene Messmethodik aber nie.

Sicher besteht also die Tatsache, dass getrocknete Gele die Emanation, mit der sie geschüttelt werden, zu einem gewissen Betrage adsorbieren und wir werden zu untersuchen haben, ob und wie weit bei dem Unterschied im Emaniervermögen trockener und feuchter Präparate die Adsorption eine Rolle spielt.

Zur Prüfung dieser Frage dienen Versuche über Adsorptionsverdrängung durch fremde Zusatzgase, über die im folgenden berichtet wird.

2. Versuche über Adsorptionsverdrängung.

Das Verfahren bestand, ganz analog der im Abschnitt I angewandten Methode, in der Bestimmung des Emaniervermögens der

betreffenden Gele in kleinen mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Exsikkatoren. Aber an Stelle von Luft wurden fremde Gase höheren Siedepunktes in die Exsikkatoren eingefüllt. Handelt es sich um eine Adsorption der unter Normalbedingungen bei — 65° siedenden Emanation, dann müssen Gase, deren Siedepunkt etwa dem der Emanation entspricht, die in praktisch unendlich geringer Menge vorhandene Emanation von den Gelwänden verdrängen, das Emaniervermögen muss trotz Aufbewahrens in trockener Atmosphäre durch das zugefügte Fremdgas wieder steigen. Und zwar sollte diese Adsorptionsverdrängung um so vollständiger verlaufen, je höher der Siedepunkt des Zusatzgases ist.

Die zu den Versuchen benutzten Gase waren:

CO_2	Sdp. — 78°	C_4H_{10}	Sdp. + 1°
C_3H_8	„ — 45°	C_2H_5Cl	„ + 13°
CH_3Cl	„ — 24°		

Ergebnisse.

Präparat	Luftfeuchtigkeit in Prozent	Datum	Emaniervermögen in Prozent
a) Eisenoxyd mit eingebautem Radiothor (Thoriumemanation).			
Q	52	11. 2. 26	80·3
	0	19. 2. 26	55·2
	0 + CO_2	10. 5. 26	62·8
	0 + CH_3Cl	29. 6. 26	72·4
	52	1. 10. 26	75·6
	0	5. 11. 26	53·0
	0 + C_2H_5Cl	30. 11. 26	75·0
	35	21. 12. 26	69·9
R	0	19. 2. 26	55·8
	0 + CO_2	4. 3. 26	65·1
	52	13. 4. 26	77·3
PR	0	11. 11. 26	49·8
	0 + *n*-Butan	6. 1. 27	63·9
	52	19. 1. 27	75·8
b) Zirkonoxyd mit eingebautem Radiothor (Thoriumemanation).			
1	18	23. 12. 25	74·1
	0	11. 1. 26	45·0
	0 + CO_2	18. 2. 26	65·9
	0 + CH_3Cl	24. 3. 26	72·8
	35	1. 10. 26	51·5

Ergebnisse (Fortsetzung).

Präparat	Luftfeuchtigkeit in Prozent	Datum	Emaniervermögen in Prozent
c) Eisenoxyd mit eingebautem Radium (Radiumemanation).			
V	0	3. 11. 26	90·0
	0 + CO_2	1. 12. 26	86·4
W	0	3. 11. 26	89·3
	0 + CH_3Cl	1. 12. 26	88·3
	0 + Propan	10. 2. 27	86·3
	66	14. 2. 27	97·5
X	0	3. 11. 26	90·3
	0 + C_2H_5Cl	1. 12. 26	90·1
	0	7. 2. 27	86·9
	66	11. 2. 27	98·0
Y	0	4. 11. 26	90·2
	0	3. 12. 26	87·1
	100	7. 12. 26	96·4
	100	13. 12. 26	86·8[1])
	0 + *n*-Butan	8. 2. 27	69·4
	66	12. 2. 27	74·2
Z	35	4. 11. 26	98·5
	35	3. 12. 26	98·6

Die Versuche zeigen einen wesentlichen Unterschied im Verhalten der Präparate, die Thoriumemanation und derjenigen die Radiumemanation abgeben. Für die radiothorhaltigen Hydrogele wird der Rückgang des Emaniervermögens der über Schwefelsäure getrockneten Präparate gegenüber den an feuchter Luft aufbewahrten durch den Gaszusatz teilweise, manchmal fast ganz aufgehoben. Um so stärker wird er aufgehoben (das Emaniervermögen ist um so höher), je höher der Verflüssigungspunkt des betreffenden Gases liegt. Kohlendioxyd bewirkt nur eine geringe Erhöhung des Emaniervermögens gegenüber dem ohne Gaszusatz getrockneten Präparat, Butan und Methylchlorid eine grössere, Äthylchlorid die stärkste. Bei den radiumhaltigen Präparaten ist ein solcher Einfluss zugesetzten Gases nicht zu bemerken. Wir finden hier sogar einen geringen Rückgang des Emaniervermögens gegenüber den ohne Gaszusatz getrockneten Präparaten. Dies hat aber mit dem Gas nichts zu tun, sondern ist auf die natürliche irreversible Alterung der Präparate zurückzuführen, die, wie eine ganze Reihe von

[1]) Beginn der irreversiblen Alterung.

Beobachtungen gezeigt hat, bei den trockenen Präparaten immer wesentlich rascher erfolgt als bei den feucht aufgehobenen.

Als Folgerung aus diesem verschiedenartigen Verhalten der beiden Präparatklassen entnehmen wir, dass der Rückgang des Emaniervermögens der radiothorhaltigen Hydrogele im wesentlichen durch eine Adsorption der Emanation an den Gelwänden hervorgerufen ist. Durch Zusatz eines anderen bei höherer Temperatur sich verflüssigenden Gases wird die Emanation verdrängt, das Emaniervermögen steigt. Und zwar ist, ganz wie zu erwarten, diese Adsorptionsverdrängung um so stärker, bei je höherer Temperatur der Verflüssigungspunkt des Gases liegt. Der Rückgang des Emaniervermögens der radiumhaltigen Hydrogele ist jedoch auf eine andere Ursache zurückzuführen, denn hier findet eine Adsorptionsverdrängung nicht statt. In der Tat ist ein Einfluss der an sich für beide Emanationen natürlich gleich starken Adsorption auf das Emaniervermögen der Radiumpräparate nicht zu erwarten, wie aus Überlegungen hervorgeht, die hier nur kurz angedeutet seien[1]. Eine Adsorption der Emanation, die aus dem Hydrogel heraus diffundiert, wirkt sich so aus, dass sie auf ihrem Wege ins Freie gelegentlich festgehalten, dann wieder losgelassen wird, was so wirkt, als ob ihre Diffusionsgeschwindigkeit verringert würde. Bei der Thoriumemanation vermag wegen ihrer geringen Lebensdauer schon eine kleine Verzögerung zu bewirken, dass ein erheblicher Bruchteil von ihr innerhalb des Präparats zerfällt; dies entspricht einem beträchtlichen Rückgang des Emaniervermögens. Eine ebenso grosse Verzögerung darf bei der Radiumemanation wegen ihrer 5000mal grösseren Halbwertszeit keinerlei messbaren Rückgang des Emaniervermögens zur Folge haben.

Worauf der Rückgang des Emaniervermögens bei den trockenen radiumhaltigen Präparaten beruht, muss vorerst offen bleiben. Wir möchten darauf hinweisen, dass das Radium in den Hydrogelen in anderer Weise eingelagert ist als das Radiothor. Während nämlich das Radiothor als Oxyd, also als ein Körper vorhanden ist, der mit seiner Trägersubstanz, dem Hydrogel, chemisch nahe verwandt ist (im Falle des Thoriumoxydgels sogar mit ihr identisch ist), liegt das Radium als Karbonat, also gewissermassen als ein Fremdkörper vor, der schon bei der Herstellung die Tendenz[2] hat, sich zu grösseren Molekülaggre-

[1] Ausführlicher wird darauf in der folgenden Abhandlung des einen von uns eingegangen werden.

[2] Auf diese Tendenz weist auch die rasche anfängliche Alterung der radiumhaltigen Hydrogele (siehe S. 339).

gaten zu vereinigen als das Thoriumoxyd. Treten nun zu diesen trockenen Radiumpräparaten fremde Gase, wie Äthylchlorid, Butan usw. hinzu, so werden diese zwar begierig von dem Eisenoxydgel adsorbiert werden, das in dem Gelteige rosinenartig verteilte Radiumkarbonat wird dadurch aber nicht oder fast nicht beeinflusst, eine Verdrängung der Emanation findet nicht statt. Worauf der Rückgang des Emaniervermögens der radiumhaltigen Präparate zurückzuführen ist, ist noch nicht klar. Vielleicht erfolgt er in der Weise, dass das Radiumkarbonat beim Trocknen sich fest auf die Unterlage setzt und so einem Teil der Emanation den Ausweg versperrt.

3. Versuche über die Geschwindigkeit der Regenerierung getrockneter Gele beim Wiederwässern.

Die Ergebnisse des vorigen Abschnittes zeigten eine beträchtliche Erhöhung des Emaniervermögens radiothorhaltiger trockener Niederschläge, wenn sie in einer fremden Gasatmosphäre aufgehoben wurden. Gering, wenn überhaupt vorhanden, ist der Einfluss der Gase auf radiumhaltige Niederschläge. Es war geschlossen worden, dass der Rückgang des Emaniervermögens der radiumhaltigen Präparate im Gegensatz zu dem der radiothorhaltigen nicht durch die Adsorption der Emanation an den Gelwänden hervorgerufen wird. Die Versuche lassen eine Entscheidung darüber, worauf der Rückgang des Emaniervermögens der radiumhaltigen Hydrogele beruht, nicht zu. Wir hofften, näheren Aufschluss über die Natur dieses Vorganges durch Versuche über die Regeneriergeschwindigkeit getrockneter Hydrogele zu erhalten. Aus Zweckmässigkeitsgründen wurden die Versuche mit radiumhaltigen Gelen durchgeführt. Denn die Aktivitätsmessungen geschahen ja immer durch die γ-Strahlen des aktiven Niederschlags. Bei der grossen Halbwertszeit des aktiven Niederschlags des Thoriums (10·6 Stunden) dauert es einige Tage, bis dieser ganz zerfallen ist; rasch verlaufende Regenerierungsvorgänge lassen sich also beim Thorium wegen dieses „Nachhinkens" des Zerfalls des aktiven Niederschlags nicht gut durchführen.

Bei dem schneller zerfallenden aktiven Niederschlag des Radiums lassen sich die Prozesse von Anfang an besser übersehen. Die Versuche wurden so durchgeführt, dass von einem über Schwefelsäure getrockneten radiumhaltigen Hydrogel zunächst das Emaniervermögen bestimmt wurde, darauf das Gel an feuchte Luft gebracht und die Aktivitätsänderungen von Zeit zu Zeit gemessen wurden. Trägt man diese in Abhängigkeit von der Aufbewahrungsdauer an der feuchten Luft auf, so zeigen die Kurven folgenden Verlauf.

Zuerst erfolgt ein sehr schneller Rückgang der Aktivität des Präparats; nach einigen Stunden geht er in einen viel langsameren über, der erst nach mehreren Tagen beendet ist. Da einer Abnahme der Aktivität des Präparats eine erhöhte Emanationsabgabe, also ein höheres Emaniervermögen entspricht, so sieht man also aus dem Aktivitätsverlauf, dass die Regenerierung des Emaniervermögens anfangs sehr schnell, später viel langsamer erfolgt.

Wie wir bei der Diskussion der Figuren sehen werden, ist der erste Anstieg des Emaniervermögens praktisch nach 10 bis 15 Minuten

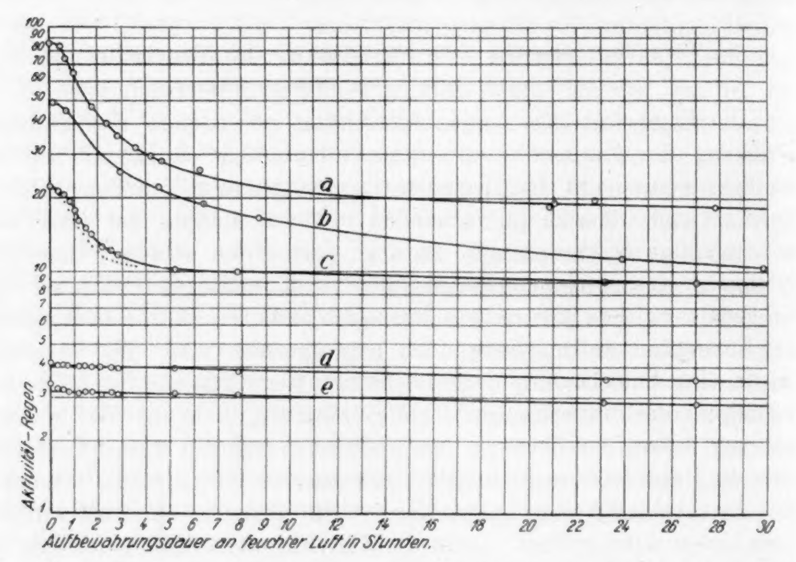


Fig. 10. Direkt gemessene Regenerierungsgeschwindigkeit getrockneter Eisenoxydgele.

beendet; dass sich die anfängliche Abnahme über mehrere Stunden erstreckt, hat seine Ursache nur in dem „Nachhinken" des Zerfalles des $RaB + C$ gegenüber der ins Freie entwichenen Emanation.

Die Ergebnisse sind in den Kurven *a*, *b* und *c* der Fig. 10 und 11 dargestellt. In Fig. 10 sind die direkt gemessenen Aktivitätswerte[1]) in logarithmischer Teilung in Abhängigkeit von der Aufbewahrungsdauer in feuchter Luft aufgetragen (Fig. 10). Zur bequemeren Vergleichbarkeit der drei Versuche ist in Fig. 11 von den direkt gemessenen Werten die Restaktivität des betreffenden Präparates abgezogen, d. h. diejenige

[1]) nach Abzug des „Regens" (siehe S. 338).

Aktivität, die dem sich schliesslich einstellenden höchsten Emaniervermögen entspricht[1]). Ausserdem sind alle Werte auf gleiche Restaktivität bezogen[2]) (Fig. 11).

Besteht die oben geäusserte Ansicht zu Recht, dass der erste Teil der Regenerierung des Emaniervermögens sich in wenigen Minuten vollzieht, dann muss das zeitliche Abklingungsgesetz der raschen Abnahme ungefähr den Verlauf zeigen, den der seiner Emanation plötz-

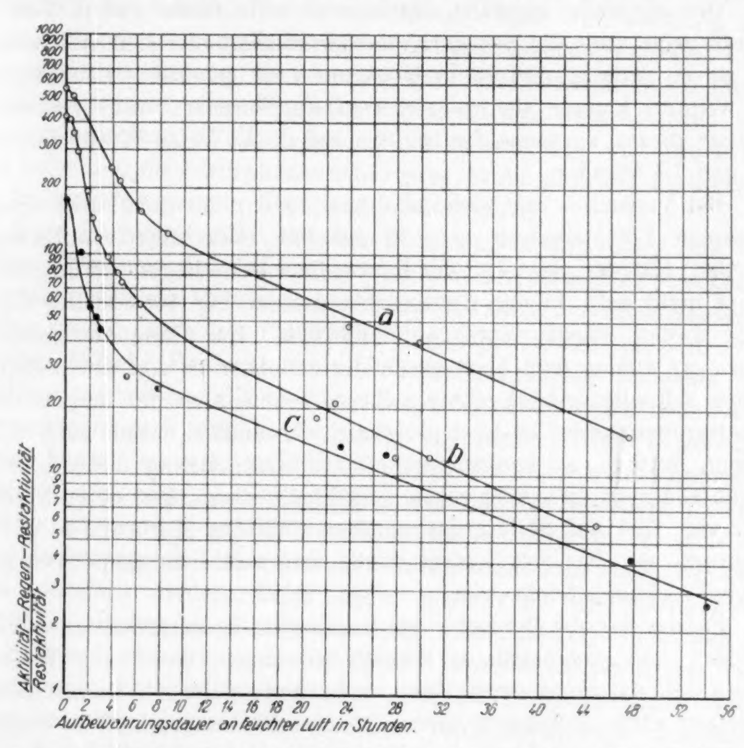


Fig. 11. Korrigierte Regenerierungsgeschwindigkeit getrockneter Eisenoxydgele.

lich beraubte aktive Niederschlag des Radiums zeigt. Die Ähnlichkeit der Kurven muss um so grösser sein, je schneller der erste Prozess der Emanationsverdrängung vor sich geht. Die Punkte unterhalb des Anfangs der Kurve *c* der Fig. 10 geben die theoretische Aktivitätsab-

---

[1]) Die Operation erklärt die starke Streuung der Punkte auf den Kurven, da die Differenz im Verhältnis zu den Einzelwerten ziemlich klein ist.

[2]) Dies geschieht durch Division der Werte durch die Restaktivität.

nahme für die durchdringenden Strahlen des aktiven Niederschlags, von dem zur Zeit Null die Emanation abgetrennt wurde. Man sieht den ausserordentlich ähnlichen Verlauf der beiden Kurven. Die gefundenen Werte sind zeitlich nur ganz unbedeutend verschoben und zeigen mit überzeugender Klarheit, dass die Verdrängung der Emanation aus dem getrockneten Präparat, wenn es an feuchte Luft gebracht wird, praktisch nach wenigen Minuten beendet ist.

Der ebenfalls ungefähr exponential verlaufende zweite Teil der Kurve zeigt, dass die Regeneriergeschwindigkeit hier sehr viel geringer ist als zu Anfang. Sie ist in trockener Luft (geheiztem Laboratorium im Winter) kleiner als in feuchter Luft (Sommer). Als „Halbwertszeiten" dieses Vorgangs fanden wir auf diese Weise Werte zwischen 12 und 15 Stunden.

Bei Versuchen mit radiumhaltigen Gelen, die nicht über absolut trockener Luft, sondern über 9 und 18% Feuchtigkeit aufbewahrt wurden, trat der erste Teil der Kurve, die rasche Regenerierung, überhaupt nicht auf. In den Kurven *d* und *e* der Fig. 10 sind die Ergebnisse zweier solcher Versuche dargestellt. Der Gang der Versuche war ganz analog dem oben geschilderten. Hier ist von einem anfänglichen schnellen Abfall nichts mehr zu sehen, aber der langsame Regenerierungsprozess ist noch durchaus einwandfrei, wenn auch in geringem Betrage, zu beobachten. Der absolute Betrag dieses „Aktivitätsabfalles" ist zwar sehr gering, das Emaniervermögen steigt in einem Fall von 93·4 auf 94·7%, im anderen Fall von 93·8 auf 95·1%, der Nachweis ist aber durchaus eindeutig und wurde in allen Fällen mittlerer Trocknung beobachtet.

Fassen wir die Versuche der Regenerierung getrockneter radiumhaltiger Gele zusammen, so können wir sagen, dass beim Wässern dieser Gele das Emaniervermögen nach zwei zeitlich sehr verschiedenen Gesetzen zurückgewonnen wird. Der eine Prozess verläuft in wenigen Minuten und ähnelt hierin dem Vorgang einer Adsorptionsverdrängung, obgleich es sich beim Radium — wie die Versuche auf S. 347 gezeigt haben — sicher nicht um eine eigentliche Adsorptionsverdrängung handelt. Der zweite Prozess verläuft viel langsamer, tritt nicht nur bei absolut trockenen, sondern auch bei mässig getrockneten Gelen ein und dürfte wohl am ehesten als eine geringe Quellung der beim Trocknen etwas geschrumpften Gele anzusprechen sein. Wenn auch bisher eine Schrumpfung derartiger Gele beim Trocknen nicht beobachtet worden ist, so kann man doch annehmen, dass die geringen Beträge, um die es sich nach den Ergebnissen unserer Versuche nur

handeln kann, bei den bisherigen Beobachtungsmethoden sich der Kenntnis entzogen haben[1]).

Der Rückgang des Emaniervermögens bei einer solchen Schrumpfung lässt sich vielleicht am leichtesten mit der Bildung allseitig abgeschlossener kapillarer Hohlräume erklären, also der Bildung von „Kapillarräumen" im Sinne von Schultze[2]). Aus derartigen Hohlräumen kann die Emanation nicht entweichen. Beim Wiederwässern öffnen sich die Kanäle, die Emanation entweicht. Im Einklang mit dieser Auffassung stehen wohl die oben beschriebenen Versuche über Adsorptionsverdrängung an den Radiothor enthaltenden Gelen durch fremde Zusatzgase, bei denen eine vollständige Regenerierung des Emaniervermögens im allgemeinen nicht zu erreichen war. Auch bei einer vollständigen Adsorptionsverdrängung bleibt natürlich die Emanation in den abgesperrten Kapillarräumen stecken.

Neue Versuche unter anderen Bedingungen sind nötig, um die wahren Ursachen des Rückgangs des Emaniervermögens trockener radiumhaltiger Gele festzustellen. Vielleicht lassen sich neue Aussagen machen, wenn man an Stelle des Radiumkarbonats das sehr viel schwerer lösliche Radiumsulfat als emanationsgebende Substanz mit dem Eisenoxydgel ausfällt. Frühere Versuche haben ja das hohe Emaniervermögen auch solcher Präparate erwiesen[3]). Noch aufschlussreicher könnte es sein, statt des Radiums als emanierende Substanz Mesothor, und zwar nach Möglichkeit radiumfreies Mesothor, zu verwenden. Als Isotop des Radiums kann das Mesothor in der gleichen Weise und der gleichen Konzentration als Karbonat oder Sulfat mit dem Eisen ausgefällt werden. Beim Lagern entsteht aus dem Mesothor das Radiothor. Dieses ist dann aber nicht mehr als Oxyd homogen in dem Hydrogel, sondern in dem Karbonat- oder Sulfatfremdkörper enthalten; seine Emanation steht unter den Austrittsbedingungen, unter denen bei den obigen Versuchen die Radiumemanation gestanden hatte. Wir hätten dann also die Möglichkeit, den Rückgang des Emaniervermögens radiothorhaltiger Gele zu studieren, die ihre Emanation einmal homogen in der Gelsubstanz, das andere Mal in den Fremdkörpern entwickeln.

Es ist beabsichtigt, solche Versuche auszuführen, sie werden viel-

1) Man kann diese Schrumpfung vielleicht in Parallele setzen zu der von Zsigmondy angenommenen kleinen Volumenänderung des Gels innerhalb seiner Elastizitätsgrenzen. Siehe Zsigmondy, Lehrbuch der Kolloidchemie, 3. u. 4. Aufl., S. 227.

2) Karl Schultze, Kolloidzeitschr. **37**, 10 (1925).

3) O. Hahn und J. Heidenhain loc. cit.

leicht zur Klärung der bisher noch nicht gelösten Fragen über die wahren Ursachen des Rückgangs des Emaniervermögens radiumhaltiger Gele beitragen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Oberflächenausbildung und -änderung radioaktiv infizierter oberflächenreicher Niederschläge lassen sich aus der Emanationsabgabe (Emaniervermögen) solcher Substanzen auf einfache Weise untersuchen.

2. Radiothorhaltige Eisenoxydgele, unter geeigneten Bedingungen hergestellt, zeigen anfangs ein Emaniervermögen von über 80%, ein Beweis für die ausserordentliche Oberflächenentwicklung dieser Gele. Entsprechend hergestellte radiumhaltige Gele emanieren wegen der längeren Lebensdauer der Radiumemanation gegenüber der des Thoriums anfangs zu etwa 98 bis 99%.

Auch andere Metalloxydgele stehen, wenn frisch bereitet, den Eisenoxydgelen in ihrer Emanierfähigkeit nicht nach.

3. Es werden die Änderungen des Emaniervermögens radiothorhaltiger Niederschläge beim Trocknen und Wiederwässern unter gleichzeitiger quantitativer Bestimmung der Wasserabgabe und Wasseraufnahme festgestellt. Beim Trocknen sinkt das Emaniervermögen, beim Wiederwässern steigt es wieder an.

Im Falle der Eisenoxydgele sind diese Änderungen weitgehend reversibel. Bei den anderen untersuchten Gelen tritt beim Trocknen zu den reversiblen Vorgängen ein mehr oder weniger starker irreversibler Rückgang des Emaniervermögens durch Alterung der Gelsubstanz ein, der sich durch die radioaktiven Methoden sehr leicht verfolgen lässt. Auch bei den Eisenoxydgelen treten solche spontane Kristallisationen nach dem Trocknen zuweilen auf.

4. Variieren der Herstellungsart der Gele bedingt eine Veränderung der Trocknungs- und Wässerungskurven und des Emaniervermögens. Besonders ausgeprägt ist der Unterschied zwischen Eisenoxydgelen aus Ferrisalzlösung gegenüber solchen aus Eisenoxydsol.

5. Radiumhaltige Gele verhalten sich wegen der längeren Lebensdauer ihrer Emanation und der anderen Art des Einbaus des radiumhaltigen Trägers in dem Gel etwas verschieden von den radiothorhaltigen Gelen.

6. Durch neue Adsorptionsversuche von Radiumemanation an inaktiven Eisenoxydgelen verschiedenen Trocknungsgrades unter einwandfreien Bedingungen werden frühere Beobachtungen bestätigt, dass stark getrocknete Gele die Emanation beträchtlich adsorbieren. Aber auch

bei 3 und 9% Luftfeuchtigkeit lässt sich noch eine geringe Adsorption nachweisen.

7. Es werden Versuche über die Verdrängung der Thoremanation und der Radiumemanation an getrockneten Gelen durch fremde Zusatzgase durchgeführt. Als solche Gase gelangten Kohlendioxyd, Methylchlorid, Äthylchlorid, Butan, Propan zur Verwendung. Es zeigt sich, dass die Thoremanation sich durch derartige Zusatzgase weitgehend, aber nicht vollständig verdrängen lässt. Bei der Radiumemanation ist ein Einfluss der Gase nicht zu erkennen.

Bei dem reversiblen Rückgang des Emaniervermögens radiothorhaltiger Gele beim Trocknen haben wir es also der Hauptsache nach mit einer Adsorption der Thoremanation an den trockenen Gelwänden zu tun. Die Adsorption gibt sich hier in einer Verzögerung der Austrittsgeschwindigkeit der Thoremanation durch zeitweiliges Haftenbleiben der Emanation zu erkennen. Diese Austrittsverzögerung fällt bei der langlebigen Radiumemanation nicht messbar ins Gewicht, weshalb ein Einfluss der fremden Zusatzgase bei den radiumhaltigen Gelen nicht beobachtet wird.

8. Der Rückgang im Emaniervermögen radiumhaltiger Gele beim Trocknen muss also eine andere Ursache haben als bei den radiothorhaltigen Gelen. Die Erklärung dieser Erscheinung wird mit dem besonderen Bau der radiumkarbonathaltigen Oxydgele in Verbindung gebracht.

9. Es wird die Geschwindigkeit der Regenerierung des Emaniervermögens getrockneter radiumhaltiger Gele messend verfolgt und zwei zeitlich sehr verschiedene Vorgänge festgestellt. Der erste Vorgang verläuft sehr schnell und ist praktisch nach 10 bis 15 Minuten beendigt. Der andere verläuft je nach der Feuchtigkeit der Luft beim Wiederwässern mit einer Halbwertszeit von 12 bis 15 Stunden. Der erste Vorgang ist der in Punkt 8 beschriebene. Der zweite Vorgang stellt vermutlich eine Quellung der beim Trocknen etwas geschrumpften Präparate vor. Der Schrumpfungsvorgang tritt auch bei Präparaten geringerer Trocknung auf. In ihm sehen wir die Ursache, dass die Adsorption der Thoremanation durch fremde Zusatzgase (siehe 7) nicht vollständig rückgängig gemacht werden kann.

10. Es werden neue Versuche diskutiert, die die Ursache des Rückgangs im Emaniervermögen radiumhaltiger Gele, soweit er nicht auf Schrumpfung beruht, vielleicht aufzuklären erlauben.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir herzlich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Dahlem, 3. März 1927.

Über die Struktur von Metalloxydgelen.

Von

Martin Biltz.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 3. 27.)

Zsigmondy hat aus zahlreichen Versuchen van Bemmelens eine Theorie der Gelstruktur abgeleitet und hat diese Theorie durch eine Reihe von Versuchsergebnissen, die in seinem Laboratorium gewonnen wurden, stützen können[1]). Als ein schwammartig aufgebautes, jedoch starres Gebilde stellt sich danach ein Metalloxydhydrogel dar. Es ist durchzogen von vielen feinen Kapillaren, auf die die Kapillarformel anwendbar ist, welche die Abhängigkeit des Dampfdruckes einer Flüssigkeit und ihrer Steighöhe vom Kapillarradius darstellt. Trocknet man ein solches Hydrogel zunächst über konzentrierter Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz und setzt es dann steigenden Wasserdampftensionen aus, so spielen sich zwei Vorgänge ab. Anfangs adsorbieren die Wände der Kapillaren Wasserdampf, bis sie damit abgesättigt sind. Bei höherem Wasserdampfdruck füllen sich die Kapillaren infolge der Erniedrigung des Dampfdruckes in ihnen mit flüssigem Wasser. Mc. Gavack und Patrick[2]), Davidheiser und Patrick[3]), Patrick und Long[4]) fanden, dass die Aufnahme einiger Gase (Schwefeldioxyd, Ammoniak, Butan) durch ein von ihnen nach bestimmten Methoden dargestelltes Gel der Kieselsäure für verschiedene Temperaturen der Gleichung der Adsorptionsisotherme gehorchte. So ergab z. B. die Aufnahme von Schwefeldioxyd durch ein Kieselsäuregel für acht verschiedene Temperaturen zwischen — 80 und + 100° acht Adsorptionsisothermen. Wurde die Gleichung der Adsorptionsisotherme durch Einfügung einiger Grössen, die kapillarphysikalischen Überlegungen entsprangen, abgeändert, so liess sich die Aufnahme je eines dieser Gase

[1]) Zsigmondy, Lehrbuch der Kolloidchemie, 3. und 4. Aufl., S. 224—231.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 946 (1920).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1 (1922).

[4]) Journ. Phys. Chem. **29**, 336 (1925).

durch ein bestimmtes Kieselsäuregel für alle Temperaturen durch eine einzige Gleichung mit zwei Konstanten darstellen.

Die von Patrick und Mitarbeitern benutzte Formel leitet sich aus der Vorstellung ab, dass die gesamte Dampfaufnahme des Hydrogels auf Kapillarkondensation beruhe. Da nun auch nach Zsigmondys Vorstellung jedenfalls ein grosser Teil der Dampfaufnahme auf Kapillarkondensation beruht, so erscheint wegen der ausserordentlich weiten Gültigkeit der Patrickschen Formel die Möglichkeit verlockend, die gesamte Dampfaufnahme auf einen einzigen Vorgang zurückzuführen.

Die Emaniermethode, über die in der vorangehenden Abhandlung berichtet wurde, hat es erlaubt, die hier auftretenden Fragen einer Klärung näher zu bringen und eine Erweiterung der bisherigen Vorstellungen vorzunehmen.

Das Prinzip der Methode, die Definition des Begriffes „Emaniervermögen", sowie ausführliche Angaben über die Versuchsmethodik sind in der vorangehenden Abhandlung ausführlich besprochen worden. Es braucht daher an dieser Stelle nur darauf verwiesen zu werden. Es soll hier gleich auf neue Emanierversuche eingegangen werden, die in Verbindung mit den alten die genannten Schlüsse zu ziehen erlauben.

In der vorangehenden Abhandlung[1]) wurden eine Reihe von Emanierversuchen mit radiothorhaltigen gepulverten Eisenoxydhydrogelen beschrieben, die durch Fällen von Eisenchloridlösungen mit Ammoniak erhalten worden waren. Wie bereits dort bemerkt, wurden auch Versuche mit nicht gepulverten, sondern in groben Brocken vorliegenden Präparaten durchgeführt, die nunmehr besprochen werden sollen. Die Herausnahme dieser Versuche in eine besondere Abhandlung hat lediglich praktische Gründe; die Ausführung der Versuche liegt zeitlich nicht später als die der in der voranstehenden Abhandlung geschilderten Experimente. Vielmehr wurden die beiden dort beschriebenen Eisenoxydgele α_1 und α_2 schon vor der Pulverung in bezug auf die Abhängigkeit ihres Emaniervermögens vom Wasserdampfdruck ihrer Umgebung untersucht. Erst dann erfolgte das Pulvern und die Versuche mit den so erhaltenen Hydrogelen. Das Präparat α_1 wurde zunächst über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, dann auf die Schälchen verteilt, und nach dem früher beschriebenen Verfahren eine Wässerungskurve aufgenommen. Zur Gewinnung der Kurve 1 wurden fünf Präparate verwandt.

[1]) Siehe S. 328.

Tabelle 1.

Präparat	Luftfeuchtigkeit in Prozent	Luftfeuchtigkeit in Millimeter *Hg*	Datum	Emaniervermögen in Prozent	
A	0	0	22. 5. 25	56·1	
B	0	0	22. 5. 25	51·8	
C	0	0	22. 5. 25	51·9	51·0
D	0	0	22. 5. 25	44·3	
E	0	0	22. 5. 25	51·0	
A	9·1	1·5	29. 5. 25	68·9	
B	35·2	5·8	29. 5. 25	45·0	
C	66·0	10·9	29. 5. 25	34·7	
D	88·5	14·6	29. 5. 25	34·2	
E	100	16·5	29. 5. 25	46·4	

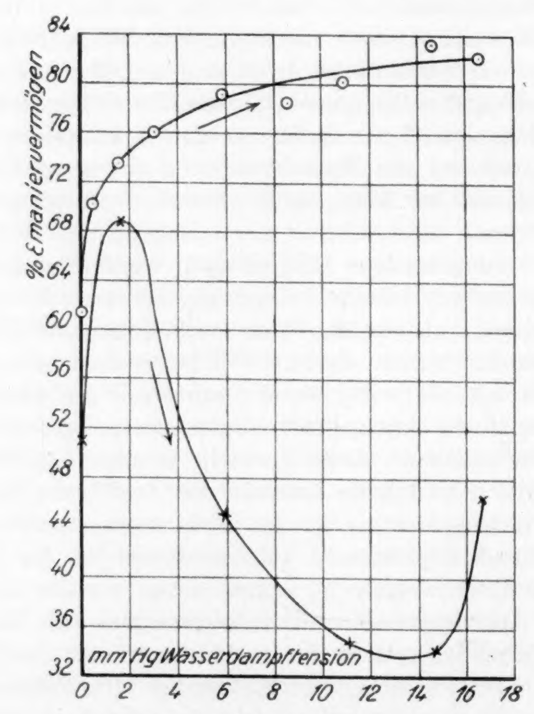


Fig. 1. Eisenoxyd gepulvert und in Brocken.

In der Fig. 1, in der das Emaniervermögen in Abhängigkeit von der Wasserdampftension aufgetragen ist, sind zum Vergleich noch einmal die für das gepulverte Gel erhaltenen Werte der Wässerungskurve eingetragen.

Das Präparat α_2 lag in etwas kleineren Brocken von etwa 2 mm Durchmesser vor. Zur Gewinnung der Kurve 2 dienten fünf Präparate.

Tabelle 2.

Präparat	Luftfeuchtigkeit		Datum	Emaniervermögen in Prozent
	in Prozent	in Millimeter *Hg*		
K	0	0	13. 10. 25	53·5
L	0	0	13. 10. 25	53·8
M	0	0	13. 10. 25	54·0 } 53·8
N	0	0	13. 10. 25	54·4
O	0	0	13. 10. 25	53·2
K	3·0	0·5	22. 10. 25	71·1
L	9·1	1·5	22. 10. 25	76·6
M	18·2	3·0	22. 10. 25	77·8
O	35·2	5·8	22. 10. 25	74·5
N	51·5	8·5	24. 10. 25	51·3
K	66·0	10·9	5. 11. 25	51·3 [1]
L	88·5	14·6	5. 11. 25	51·3 [2]
M	100	16·5	5. 11. 25	60·2 [2]
M	88·5	14·6	24. 11. 25	63·0
N	66·0	10·9	13. 11. 25	59·5
M	51·5	8·5	7. 12. 25	60·5
L	35·2	5·8	30. 11. 25	69·1
K	18·2	3·0	30. 11. 25	77·4
O	9·1	1·5	3. 12. 25	76·4
N	3·0	0·5	1. 12. 25	74·5
K	0	0	22. 12. 25	57·1
L	0	0	22. 12. 25	59·8
N	0	0	22. 12. 25	52·5 } 55·5
O	0	0	22. 12. 25	52·5

In der Fig. 2, die diesen Daten entspricht, ist zum Vergleich noch einmal die für das gepulverte Gel erhaltene Emanierkurve eingetragen. Es sei hier erneut darauf aufmerksam gemacht, dass bei den Präparaten mit eingelagertem Radium ein Einfluss der Pulverung nicht zu beobachten ist. Sie emanieren gleich hoch, sei es, dass sie als Pulver, sei es, dass sie als Brocken untersucht werden.

Bei der Diskussion der Versuchsergebnisse wollen wir uns im wesentlichen auf die letzte Figur beschränken. Die erste Figur bezieht sich auf ein Präparat, das sowohl bezüglich seiner Herstellung als auch bezüglich seiner Brockengrösse weniger gut definiert ist. Auch sind die Kurven nur durch wenige Punkte festgelegt. Die Figur soll nur auf den qualitativ gleichen Verlauf hinweisen.

---

[1] Das Präparat war in mehrere kleinere Stücke zersprungen.
[2] Das Präparat war in einige kleinere Stücke zersprungen.

Der Vergleich der für Eisenoxyd mit eingelagertem Radiothor in nicht gepulvertem und in gepulvertem Zustande erhaltenen Kurven zeigt Übereinstimmung im unteren Teile. In höherer Wasserdampftension erleidet das Emaniervermögen des nicht gepulverten Präparats einen starken Rückgang. Zur Deutung dieser Verhältnisse hat es sich als fruchtbar erwiesen, den Vorgang des Entweichens der Emanation aus dem Hydrogel ins Freie sich anschaulich als Diffusionsvorgang vorzustellen. Die aus dem Radioelement gebildete Emanation braucht eine bestimmte Zeit, um durch die Kanäle des Hydrogels ins Freie herauszukommen. Diese Zeit hängt ab von dem Medium, durch das

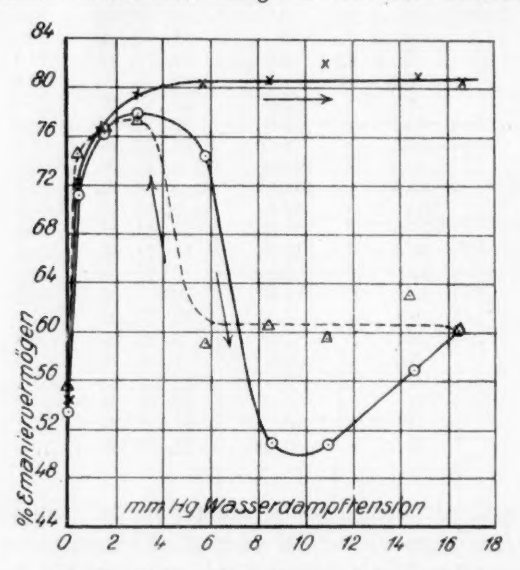


Fig. 2. Eisenoxyd gepulvert und in Brocken.

sie zu diffundieren hat und von der Länge des Weges. Über die Natur des zu durchlaufenden Mediums sind wir orientiert. In den getrockneten Hydrogelen sind die Kanäle im wesentlichen mit Luft gefüllt. Je höher der Wassergehalt des Hydrogels ist, ein um so längerer Teil des Weges muss von der Emanation in Wasser durchlaufen werden.

Sehen wir zunächst von dem Anfangsteil der Kurven, dem Adsorptionsteile, ab und betrachten die Kurve erst von ihrem höchsten Punkt ab, dem Punkte, von dem an bestimmt keine Adsorption der Emanation mehr stattfindet. An dieser Stelle, an der das Gel mit Wasser adsorptiv gesättigt ist, eine Kapillarkondensation aber noch nicht stattgefunden hat, hat die Emanation im wesentlichen nur durch Luft zu

diffundieren. Hier ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Emanation so gross, dass es kaum eine Rolle spielt, ob die Kapillaren lang oder kurz sind. Trotz der kurzen Halbwertszeit der Thoremanation, 54·5 Sekunden, zerfällt auf dem Diffusionswege keine messbare Menge[1]. Gehen wir jetzt in der Fig. 2 weiter nach rechts zu höheren Wasserdampftensionen, so macht sich nunmehr wegen der viel geringeren Diffusionsgeschwindigkeit der Emanation in Wasser ein Einfluss der Kapillarenlänge bei den nicht gepulverten Hydrogelen mehr und mehr bemerkbar. In der Zeit, die die Emanation braucht, um den Weg ins Freie zurückzulegen, ist bereits ein erheblicher Bruchteil zerfallen[2].

Pulvert man, so werden die Kanäle so kurz, dass auch, wenn sie mit Wasser erfüllt sind, die Diffusion praktisch unendlich rasch verläuft. Der schwache Wiederanstieg des Emaniervermögens bei den Präparaten in Brockenform in hoher Wasserdampftension erklärt sich aus dem längst bekannten Effekt, der auch hier direkt beobachtet werden konnte, dass die Hydrogele bei der Wasseraufnahme in kleinere Stücke zerspringen[3]. Dass diese Auffassung richtig ist, geht daraus hervor, dass bei der Wiederentwässerung ein Sinken des Emaniervermögens gegen den Wert in feuchtem Zustande nicht mehr stattfindet. Die starke Streuung der Entwässerungswerte erklärt sich daraus, dass die Präparate verschieden stark zersprungen sind[4]. Bei den Präparaten mit eingelagertem Radium ist, wie schon oben erwähnt, ein Einfluss der Pulverung auf das Emaniervermögen nicht zu sehen: die Halbwertszeit der Radiumemanation ist so gross, 3·83 Tage, dass auf dem Diffusionswege in keinem Falle eine messbare Menge zerfällt.

Bevor wir quantitative Angaben über diese Verhältnisse machen, soll noch näher auf den Unterschied im Verhalten der Präparate mit eingelagertem Radiothor und solcher mit eingelagertem Radium eingegangen werden. Das Emaniervermögen der Radiumpräparate steigt, wie wir aus der vorangehenden Abhandlung entnehmen, auf 99%, ein Zeichen dafür, dass fast alle Radiumatome an der Oberfläche einer Kapillare liegen, d. h. dass die massiv erfüllten Teilchen im Hydrogel (Primärteilchen) kaum grösser als Moleküle sind. Wir dürfen schliessen,

---

1) Das aus noch grösseren Brocken bestehende Präparat der Fig. 1 lässt auch in trockenem Zustande bereits einen geringen Einfluss des Diffusionsweges erkennen.

2) Ein Vergleich der Fig. 1 und 2 zeigt deutlich, wie grösseren Brockendurchmessern (also längeren Kapillaren) ein stärkerer Rückgang des Emaniervermögens entspricht.

3) Dieser Effekt wurde neuerdings noch einmal „entdeckt" und als Bhatnagar-Mathur-Effekt bezeichnet. Bhatnagar und Mathur, Kolloidzeitschr. **30**, 368 (1922); Bhatnagar, Prasad und Ohri, Kolloidzeitschr. **37**, 97 (1925).

4) Siehe die Anmerkungen zu Tabelle 2, S. 359.

dass auch die Radiothoratome fast sämtlich an der Oberfläche einer Kapillare liegen[1]). Es erhebt sich nun die Frage, warum die Präparate mit eingelagertem Radiothor in dünnen Schichten nicht auch zu fast 100% emanieren. Wir würden kein Bedenken tragen, dies als einen Einfluss der Diffusionsgeschwindigkeit zu deuten, denn die Radiumemanation hat wegen ihrer 5000 mal grösseren Halbwertszeit viel länger Zeit zu diffundieren als die Thoremanation, bevor sie zerfällt. Aber wir hatten ja gerade gesehen, dass die Diffusion in den Kapillaren des gepulverten Hydrogels praktisch unendlich rasch verläuft[2]).

Zur Erklärung der Versuchsergebnisse müssen wir uns, wie mir scheint, eine gegen die bisherige Anschauung erweiterte Vorstellung über die Struktur solcher Hydrogele machen. Wir nehmen nämlich zwei Sorten von Kapillaren an und erhalten ein Bild der Gelstruktur, wie es die schematische Fig. 3 andeuten soll. Sie stellt den Durchschnitt durch einen Teil eines Gel-Brockens dar. Der Gel-Brocken ist durchzogen von einem Netze gröberer Kapillaren, für die die Kapillarformeln Gültigkeit besitzen. Man kann sich vorstellen, dass diese Kanäle (Sekundärkanäle) die Sekundärteilchen (Polyonen) voneinander abgrenzen. Es gibt ferner ein Netz engerer Kapillaren, von Durchmessern, die bereits nahezu molekulare Dimensionen besitzen. Diese Kanäle (Primärkanäle) mögen die Primärteilchen (Mononen) voneinander abgrenzen[3]). Durch Pulvern kann man die Sekundärkanäle zerstören, indem hierdurch Teilchen entstehen, die weniger und kürzere, im Grenzfalle gar keine solchen Kanäle mehr enthalten. Die Primärkanäle lassen sich durch Pulvern nicht leicht beeinflussen. Mit dieser



Fig. 3. Schematisches Bild der Gelstruktur.

[1]) Auch die in der vorangehenden Abhandlung (S. 335) bemerkte Tatsache, dass sich Thoroxydhydrogele, in denen also der radioaktive Stoff mit der Trägersubstanz isotop ist, ganz ähnlich verhalten wie die Eisenoxydhydrogele, bestätigt diesen Schluss.

[2]) Bei dem besonders groben Hydrogel der Fig. 1 macht sich, worauf bereits in Anmerkung 1, S. 361, hingewiesen wurde, auch in den trockenen Gelen der Diffusionsweg bemerkbar, jedoch sehr viel weniger als in den mit Wasser gefüllten.

[3]) In der schematischen Figur sind die Verhältnisse der Übersichtlichkeit halber sehr vereinfacht dargestellt. In Wahrheit enthält ein Sekundärteilchen eine sehr grosse Anzahl (vielleicht eine Million) Primärteilchen.

Auffassung lassen sich die Versuchsergebnisse zwanglos deuten. Die durch den Zerfall des radioaktiven Elements gebildete Emanation muss zunächst durch die engen Primärkanäle hindurch, wobei von der langlebigen Radiumemanation nichts, von der Thoremanation schon ein beträchtlicher Bruchteil durch Zerfall verloren geht, nämlich der Prozentsatz der insgesamt gebildeten Emanation (beim Präparat der Fig. 2 etwa 20%, nämlich 100% — 80% Emaniervermögen), der im Präparat selbst stecken bleibt und nicht herausemaniert. Durch Pulvern lässt sich dieser Anteil nicht herabsetzen. Die Diffusion in den weiteren Sekundärkapillaren geht, wenn sie mit Luft gefüllt sind, so rasch, dass dabei nichts oder nur wenig verloren geht. Sind sie jedoch mit Wasser gefüllt, so geht auch hier bei der Thoremanation ein beträchtlicher Bruchteil durch Zerfall verloren. Dieser Bruchteil lässt sich durch Pulvern vollständig zum Verschwinden bringen.

Wir wollen nun noch einen Schritt weitergehen und Adsorption mit Füllung der Kapillaren zwischen den Mononen identifizieren. Wir wollen zusehen, wohin uns dieser Schritt führt. Hüttig[1]) hat darauf hingewiesen, dass für so enge Kapillaren die üblichen Kapillarformeln nicht mehr anwendbar sind, da man bei Kapillaren, in denen nur wenige Wassermoleküle Platz haben, von einer Verflüssigung nicht mehr sprechen könne. Immerhin ist es wahrscheinlich, dass gleiche Kräfte die Dampfdruckerniedrigung (und die damit verbundene Kapillarkondensation) in den weiteren Kapillaren und das Festhalten der Moleküle in den engen Kapillaren hervorrufen; und so mag der genannte Schritt erlaubt erscheinen. Er erklärt zunächst die Gültigkeit der Patrickschen Formel unter der Voraussetzung, dass in dem Hydrogel Kapillaren aller Weiten gleichmässig vorhanden sind[2]).

Die neue Vorstellung bietet eine einfache Erklärung für die bekannte Tatsache, dass die Adsorption (oder, wie wir jetzt sagen, die Füllung der engen Kapillaren) bei „gealterten" Gelen erst bei höherer Wasserdampftension beendet ist, worauf schon in der vorhergehenden Abhandlung hingewiesen wurde. Die Alterung bewirkt nämlich eine Vergröberung beider Sorten von Kapillaren (wobei die Zahl der Primärkanäle abnimmt, ihr Gesamtvolumen sich verringert). Nun geht bei den Sekundärkanälen die Füllung erst bei um so höherer Wasserdampftension vor sich, je weiter sie sind, was sich ohne weiteres aus der Kapillarformel ergibt. Da wir einen prinzipiellen Unterschied zwischen

---

[1]) G. Hüttig, Über Gitterbestandteile, die im Kristallgitter vagabundieren. Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie 18, 1 (1924).

[2]) Diese Voraussetzung scheint bei den Patrickschen Präparaten erfüllt zu sein. Die meisten van Bemmelenschen und viele Zsigmondyschen Präparate besitzen vorzugsweise Sekundärkapillaren einer bestimmten Weite. Auf diese Verhältnisse wird an anderer Stelle näher eingegangen werden.

diesen Kapillaren und den Primärkanälen nicht mehr machen, so geht auch deren Füllung erst in höherer Wasserdampftension vor sich.

Über die durchschnittliche Länge des Weges, den die Emanation in den Kapillaren des Gels zurückzulegen hat, sie sei x genannt, lassen sich einige quantitative Angaben machen. Wir wollen zu diesem Zwecke das Hydrogel, wie bereits früher einmal, in dem Trocknungszustande betrachten, in dem es mit Wasserdampf adsorptiv gesättigt ist (die Primärkanäle gefüllt sind), eine Wasserkondensation in den Sekundärkanälen aber noch nicht stattgefunden hat. Dann tritt wegen der grossen Diffusionsgeschwindigkeit der Emanation in Luft ein wesentlicher Verlust an Emanation nur in den Primärkanälen auf[1]).

Die Diffusion der Emanation in Flüssigkeiten lässt sich berechnen aus der Gleichung:

$$D \cdot \frac{\delta^2 N}{\delta x^2} = -\lambda N + \frac{\delta N}{\delta t}.^{2)}$$

Im Gleichgewichtszustand $\left(\frac{\delta N}{\delta t} = 0\right)$ lässt sich die so erhaltene Gleichung $D \cdot \frac{\delta^2 N}{\delta x^2} = -\lambda N$ integrieren zu

$$N = N_0 \cdot e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{D}} \cdot x}.$$

x ist die gesuchte Weglänge, wenn $100 \cdot \frac{N}{N_0}$ dem Emaniervermögen gleichgesetzt wird. Man erhält durch Umformung

$$x = -\frac{\log \frac{\text{Emaniervermögen}}{100}}{\log e \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{D}}}.^{3)}$$

---

1) Gepulverte Präparate können auch bei höherer Wasserdampftension betrachtet werden, da hier, wie S. 361 erwähnt, ein Verlust in den Sekundärkanälen nicht auftritt.

2) Siehe z. B. F. Wallstabe, Physik. Zeitschr. **4**, 721 (1903). Die Buchstaben haben folgende Bedeutung: D Diffusionskoeffizient, N_0 und N Konzentration des diffundierenden Stoffes am Ausgangspunkte und in der Entfernung x vom Ausgangspunkte, λ Reaktionskonstante (in unserem Falle Zerfallskonstante), t Zeit.

3) Fräulein Prof. Meitner machte mich liebenswürdigerweise darauf aufmerksam, dass x bei der gewählten Berechnungsweise nicht genau den Weg darstellt, den die Emanation im Mittel zurückzulegen hat. Zur genaueren Berechnung dieses Weges müsste man über alle Wege integrieren, was eine etwas komplizierte Rechnung ergibt. Jedoch überschreitet die Abweichung der dann erhaltenen x-Werte von den wie oben berechneten kaum die Versuchsfehler.

Nach Eva Ramstedt[1]) ist der Diffusionskoeffizient der Emanation bei 14° 0·820 cm²/Tag mit dem Temperaturkoeffizienten $\alpha = 0{\cdot}03$, woraus sich nach der Gleichung $D_t = D_{t_0}\,(1 + \alpha\,(t - t_0))$ für 20° ergibt $D_{20^\circ} = 0{\cdot}97$ cm²/Tag. Die Zerfallkonstanten wurden gesetzt

$$\lambda_{RaEm} = 1{\cdot}82\,.\,10^{-1}\ \text{Tag}^{-1},$$
$$\lambda_{ThEm} = 1{\cdot}09\,.\,10^{3}\ \text{Tag}^{-1},$$
$$\lambda_{AcEm} = 1{\cdot}52\,.\,10^{4}\ \text{Tag}^{-1}.$$

Zur Berechnung des von der Emanation in den Primärkanälen zurückzulegenden Weges in Abhängigkeit vom Emaniervermögen ergeben sich folgende Gleichungen

für *RaEm* $$x = -\frac{\log\dfrac{\text{Emaniervermögen}}{100}}{0{\cdot}188},$$

für *ThEm* $$x = -\frac{\log\dfrac{\text{Emaniervermögen}}{100}}{14{\cdot}6},$$

für *AcEm* $$x = -\frac{\log\dfrac{\text{Emaniervermögen}}{100}}{86{\cdot}8}.$$

Sie dienten zur Zeichnung der Fig. 4. Für ein Gel, das Radiumemanation fast zu 100% abgibt (in dem also fast alle Radiumatome an der Oberfläche einer Primärkapillare liegen), lässt sich aus dem Emaniervermögen für Thoremanation in dem oben bezeichneten Trocknungszustande der Weg ablesen, den die Emanation durchschnittlich innerhalb eines Sekundärteilchens zurückzulegen hat. Z. B. beträgt dieser Weg in einem zu 85% emanierenden Gel 45 μ. Diese Grösse gilt natürlich nur dann, wenn von den Kapillarwänden keine Kräfte auf die Emanation ausgeübt werden. Dies ist gleichbedeutend damit, dass keine Adsorption der Emanation mehr stattfindet. Dass dies tatsächlich der Fall ist, scheint erwiesen zu sein. So muss die mittlere Kapillarlänge von 45 μ in Teilchen, deren Durchmesser nach den Verhältnissen in Eisenoxydsolen zu schliessen[2]) sicher kleiner als 1 μ ist, durch die Annahme ausserordentlich gewundener Primärkanäle erklärt werden. Eine Schätzung der Länge der Sekundärkanäle in nicht gepulvertem Gel erlaubt der Rückgang des Emaniervermögens bei ihrer Füllung. Einem Emaniervermögen von 60% z. B. entspricht eine

[1]) E. Ramstedt, Mitt. Nobel-Inst. Bd. 5, Nr. 5, 1919.

[2]) Siehe R. Wintgen und M. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 422 (1923).

Gesamtlänge von 150 μ, wovon auf die Sekundärkanäle $150 - 45 = 105\,\mu$ entfallen.

Die Kurven der Fig. 4 erlauben die Vorausberechnung des maximalen Emaniervermögens Actiniumemanation abgebender Präparate, deren Actiniumatome ebenfalls sämtlich an der Oberfläche einer Primärkapillare liegen. So würde z. B. ein Präparat, das *ThEm* zu 85% emaniert, *AcEm* zu 40% abgeben. Dieses Ergebnis scheint mit vorläufigen Versuchen von O. Hahn ungefähr übereinzustimmen. Weitere Versuche mit actiniumhaltigen Präparaten sind im Gange.

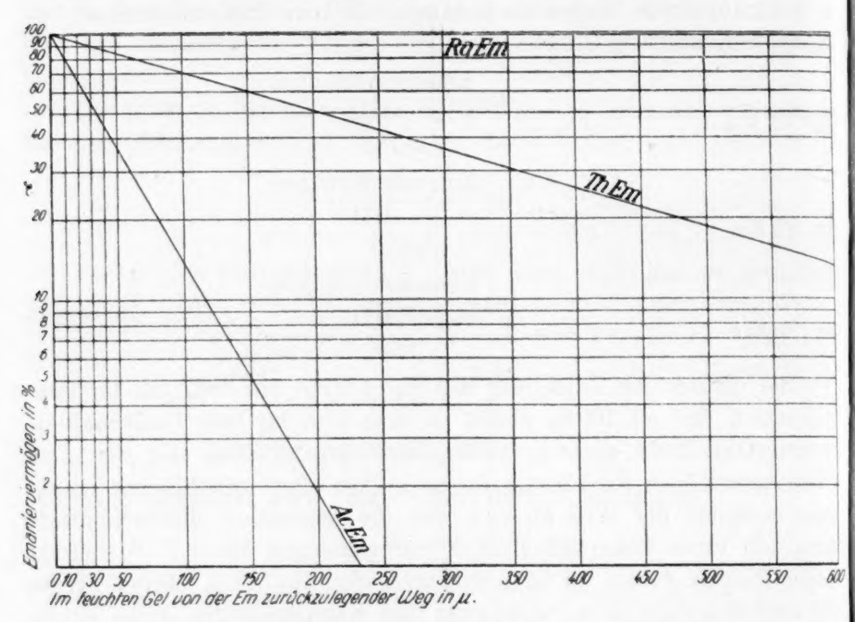


Fig. 4. Beziehung zwischen Weglänge in den Gelen und Emaniervermögen für die drei Emanationen.

Die anschauliche Vorstellung über die Diffusion der Emanation hilft uns, wie bereits in der vorangehenden Abhandlung angedeutet, zum Verständnis der Wirkung der Emanationsadsorption auf das Emaniervermögen von Hydrogelen, in denen bei sonst völlig gleicher Beschaffenheit verschieden langlebige Emanationen gebildet werden. Betrachten wir nämlich die Adsorption als eine Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit oder, was auf dasselbe herauskommt, als eine Verlängerung des Diffusionsweges, so können wir an Hand der Fig. 4 einen Vergleich der Wirkung der Adsorption auf die drei Emanationen ziehen.

Wir erkennen z. B., dass einem Rückgang des Emaniervermögens von 85 auf 70% bei der Thoremanation, bei der Radiumemanation ein unmessbarer kleiner, bei der Actiniumemanation ein sehr starker Rückgang, nämlich von 40 auf 13% entspricht. Versuche mit actiniumhaltigen Präparaten zeigen, dass der Rückgang des Emaniervermögens beim Trocknen actiniumhaltiger Präparate in der Tat viel stärker ist als bei entsprechenden Thoriumpräparaten; allerdings scheint der Wert nicht ganz so tief zu liegen, als sich aus den Kurven der Fig. 4 ergibt.

Die aus den Versuchsergebnissen gefolgerte Anschauung über den Bau der Metalloxydhydrogele erscheint auch durch Betrachtung anderer Gesichtspunkte gestützt. Man darf erwarten, dass ein aus Metallsalzlösung gefälltes Oxyd ähnlich aufgebaut ist wie die Teilchen eines Hydrosols. Diese sind nämlich im allgemeinen Sekundärteilchen (Polyonen), die ihrerseits aus kompakten (meist kristallisierten) Primärteilchen (Mononen) zusammengesetzt sind[1]. In der Tat zeigte Mecklenburg[2] an der Zinnsäure, dass man auch bei Metalloxydhydrogelen das Bestehen von Primär- und Sekundärteilchen anzunehmen hat. So erhält man im Hydrogel zwei Sorten von Kapillaren, die weiteren zwischen den Polyonen und die zwischen den Mononen, welche fast molekulare Dimensionen besitzen. In unserem Falle bestehen die Primärteilchen nur aus wenigen Molekülen.

Zusammenfassung.

Es wurde das Emaniervermögen einiger Eisenoxydhydrogele in groben Brocken und in Pulverform für Thorium- und Radiumemanation miteinander verglichen. Durch Einführung des Diffusionskoeffizienten der Emanation konnte auf Grund dieser Resultate eine Erklärung für das verschiedenartige Verhalten der Emanation im trockenen und im feuchten Hydrogel gegeben werden.

Es wurde ferner auf das Vorhandensein zweier Sorten von Kapillaren im Hydrogel geschlossen, nämlich der Primärkanäle, die die Primärteilchen voneinander trennen, und der Sekundärkanäle, die die Sekundärteilchen voneinander trennen. Ein prinzipieller Unterschied zwischen diesen beiden Arten von Kapillaren besteht nicht.

---

[1] Die gegenteilige Ansicht Wo. Paulis [Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 161 (1926)] verträgt sich nicht mit den Versuchsergebnissen. Siehe dazu R. Zsigmondy, Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 145 (1926).

[2] W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **64**, 368 (1909); **74**, 207 (1912); **84**, 121 (1914).

Die Aufnahme von Wasser durch das Hydrogel wurde nicht wie bisher von den meisten Forschern auf zwei Ursachen, nämlich auf Adsorption und Kapillarkondensation, sondern auf eine einzige Ursache zurückgeführt. Es erfolgt zu Beginn der Wässerung zunächst die Füllung der Primärkanäle („Adsorptions"-Teil), dann, von etwa höherer Wasserdampftension ab, die der Sekundärkanäle. Diese Vorstellung, die mit früheren Erfahrungen verträglich ist, erleichtert die Erklärung einiger bisher schwer deutbarer Versuchsergebnisse anderer Forscher.

Über die mittlere Länge des Weges, den die Emanation in den Kapillaren zurückzulegen hat, und damit auch über die mittlere Länge der Kapillaren selbst, wurden quantitative Angaben gemacht.

Ich danke Herrn Professor O. Hahn herzlich für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die mir zur Verfügung gestellten Mittel.

Dahlem, 3. März 1927.

Molekülgrössenbestimmung von optisch aktiven Polyoxyverbindungen in ammoniakalischer Kupferlösung (Schweizers Reagens)[1].

Von

Ernst Messmer.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess.)

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 3. 27.)

A. Die Grundlagen des Verfahrens.

Die Anionenkomplexbildung von Kupfer mit Polyoxyverbindungen.

Bei dem Versuch, die Wirkungsweise von Schweizers Reagens auf Zellulose chemisch zu deuten, hat es sich als nützlich erwiesen, ausser Zelluloselösungen auch solche Lösungen zu untersuchen, die an

[1] Das in dieser Mitteilung beschriebene, auf polarimetrischen Messungen beruhende Verfahren zur Bestimmung der Molekülgrössen von Kohlenhydraten hat wesentlich dazu beigetragen, in unserer Auffassung über den Aufbau der „komplexen“ Kohlenhydrate, vor allem der Zellulose, eine entscheidende Wendung herbeizuführen.

Als über die Ergebnisse dieses Verfahrens auf der Naturforscher-Versammlung in Innsbruck (1924) vor einem grösseren Kreise von Fachgenossen berichtet wurde, schien vielfach die Vorstellung besondere Schwierigkeiten zu machen, dass für die Auflösung von Zellulose in Schweizerlösung, für die auf Grund von Viskositätsbestimmungen eine hohe Teilchengrösse angenommen wird, eine Molekülgrösse für Zellulose von nur 1 $C_6H_{10}O_5$ hervortreten könnte. Man schien es vorzuziehen, der alten Vorstellung treu zu bleiben, dass die Kolloidteilchen der Zelluloselösungen die chemischen Moleküle sind, als dass man mit uns an die Möglichkeit herantreten wollte, dass hier die chemischen Moleküle unabhängig von ihrer Massierung zu Kolloidteilchen reaktionskinetisch wie in einem homogenen System in die Erscheinung treten. Indessen hat die Untersuchung von Zellulosepräparaten von in Schweizerlösung stark verschiedenen Viskositäten die Unabhängigkeit der chemischen Massenwirkung von den kolloiden Eigenschaften der Lösungen bewiesen. Da wir auf Grund ausgedehnter Untersuchungen zu der Überzeugung gekommen sind, dass unser methodisches Vorgehen richtig ist, und da andererseits die aus unserem Verfahren sich ergebende Molekülgrösse der Zellulose auf Grund ganz andersartiger und hiervon unabhängiger Versuche bestätigt werden konnte, so halten wir es jetzt für gegeben, hier über das in Frage stehende Verfahren im Zusammenhang zu berichten Wir haben dabei Wiederholungen bei der Darstellung des Versuchsmaterials, das bereits a. a. O. veröffentlicht worden ist, vermieden. *K. Hess.*

Stelle der Zellulose andere, wasserlösliche und ihrer Konstitution nach besser bekannte Kohlenhydrate oder deren Abkömmlinge enthielten.

Da die Isolierung von Verbindungen aus solchen ammoniakalischen Kupferhydroxyd-Kohlenhydratlösungen, wenn sie überhaupt möglich ist, nicht leicht gelingt, und da abgeschiedene Verbindungen nicht immer Schlussfolgerungen für die in Lösungen vorhandenen Verbindungen zulassen, kommt für die Untersuchung vor allem die Polarimetrie der Lösungen in Betracht. So hat früher die Weiterführung alter Beobachtungen von A. Levallois[1]) infolge einer qualitativen Analogie im Verhalten des Rohrzuckers zu erkennen gegeben, dass Zellulose in Schweizers Reagens als Komplexverbindung gelöst vorliegt[2]). Dass dieser Komplex das Kupfer im Anion enthält, ergab sich zweifelsfrei aus zwei Tatsachen.

1. Durch Überführungsversuche konnte in Zellulose oder andere Kohlenhydrate enthaltenden Kupferlösungen bei Gegenwart von wenig Alkali Wanderung des Kupfers zur Anode festgestellt werden[3]).

2. Durch stärkeren Alkalizusatz wird aus Zelluloselösungen eine Alkali-Kupferverbindung der Zellulose ausgefällt, während Zusatz einer stärkeren Säure stets Zellulose als solche niederschlägt.

Man kann also die Komplexbildung so ausdrücken:

$$[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot} + 2\,OH' + \begin{array}{l} | \\ H-C-O' \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} | \\ H-C-O' \\ | \\ H-C-O \\ | \\ H-C-O \\ | \end{array}\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\raise-1.5ex{>Cu} + 2\,H_2O + 4\,NH_3 . \quad (1$$

Als in der Gleichung fehlendes Kation kann $^1/_2\, Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ neben dem Kation der schwächeren Base Ammoniumhydroxyd $(NH_4)^{\cdot}$ angenommen werden. Da bei den folgenden Untersuchungen nur die Anionenbildung des Kupfers interessiert, wurde stets in Gegenwart von Natriumhydroxyd in geeignetem Überschuss gearbeitet, das die Dissoziation der Kupferamminbase zurückdrängt und die Kationbildung so gut wie allein übernimmt.

Die allgemeine Ansicht, dass Kupferamminhydroxyd eine sehr starke Base sei[4]), verträgt sich nicht mit dem in Gegenwart von viel Ammoniak

[1]) Compt. rend. **98**, 44 (1884).

[2]) K. Hess und E. Messmer, Ber. **54**, 834 (1921).

[3]) K. Hess und E. Messmer, Ber. **55**, 2438 (1922).

[4]) S. M. Neale, Journ. Textile Inst. **16**, 363 (1925) vertritt neuerdings die Auffassung, dass die Einwirkung von Schweizers Reagens auf Zellulose lediglich durch die starke basische Eigenschaft des Kupferamins zu erklären sei und stützt seine Ansicht

nachgewiesenen amphoteren Charakter des Kupfers! Bei den oben erwähnten Überführungsversuchen hat sich auch gezeigt, dass in Abwesenheit von Kohlenhydraten schon wenig Natronlauge genügt, um die Wanderung des Kupfers zur Kathode zu verhindern.

Bei Gegenwart von Natriumhydroxyd ist die Bildung des Kohlenhydrat-Kupferkomplexes folgendermassen zu formulieren:

$$[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + \begin{array}{c} | \\ H-C-O'- \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} | \\ H-C-O'- \\ | \\ H-C-O \\ | \\ H-C-O \\ | \end{array} \!\!> Cu + 2H_2O + 4NH_3. \quad \text{(II)}$$

Bei den Formulierungen (I) und (II) soll die konstitutive und konfigurative Lage der Kohlenhydratbindungen nicht festgelegt sein[1]; ebensowenig soll das ausschliessliche Vorhandensein des Kupfers als Tetramminbase in Schweizers Reagens damit behauptet werden, sondern es sei nur betont, dass Kupfer mit zwei Kohlenhydrathydroxylgruppen reagiert, und dass eine dritte Hydroxylgruppe ionogen ist.

Es sind also im einfachsten Falle einer Komplexbildung drei Kohlenhydrathydroxyle beteiligt. Man muss damit rechnen, dass die drei Hydroxylgruppen nicht alle am gleichen Molekül zu sitzen brauchen, und dass die Kohlenhydrate mit mehr als drei Hydroxylgruppen mehrfache Komplexbindungen geben können.

Aus der Zahl der Hydroxylgruppen kann die Äquivalenz eines Kohlenhydrats gegen Kupfer nicht hergeleitet werden. Es reagieren zwar Zellulose und Acetonglukose mit je einem Kupferatom, Hydrocellobial aber mit seinen 6 *OH*-Gruppen bindet ebenfalls nur 1 Kupferatom, 2 Moleküle Trehalose mit zusammen 16 *OH*-Gruppen binden nur 3 Atome Kupfer, Rohrzucker gibt 2 Verbindungen, von denen die eine dieselbe Äquivalenz wie Trehalose hat, und Methylcellosid mit 7 *OH*-Gruppen bindet 2 Kupferatome.

unter anderem durch Überführungsversuche. Da diese nur in Abwesenheit von Natronlauge ausgeführt werden, müssen wir auf das bereits früher gesagte [Ber. **55**, 2438 (1922)] verweisen. In Abwesenheit von Natronlauge wird der unter dem Einfluss des elektrischen Stromes schneller wandernde Kationenanteil des Kupfers auf der Anodenseite entfernt, es zerfällt der Anionenkomplex und als Gesamteffekt wird nur die kathodische Wanderung des Kupfers sichtbar.

[1] Es ist wahrscheinlich, dass zwei von den *OH*-Gruppen des Kohlenhydrats eine bestimmte räumliche Lage zueinander einnehmen müssen, um durch Kupfer überbrückt werden zu können; hierfür sprechen z. B. Beobachtungen am Lävoglukosan, bei dem keine Komplexbindung durch Drehwertsmessung nachzuweisen war. K. Hess und Mitarbeiter, Ann. d. Chemie **435**, 22 (1923).

Die Bildung von Kupferkomplexverbindungen ist bei den optisch aktiven Polyoxyverbindungen mit erheblichen Drehwertsänderungen verknüpft, und zwar erreichen die Drehwerte der Komplexe meist eine Höhe, die für Kohlenstoffverbindungen ungewöhnlich ist. Das auffallend hohe Drehvermögen dieser Kupferkomplexe erinnert an die aktiven Wernerschen Metallkomplexe, etwa vom Typus der Di-*en*-*X*-*X*-Kobaltsalze. Eine weitgehende Analogie mit diesen ist auch nicht unwahrscheinlich; den *en*-Brückenbindungen am Cobaltatom können Kohlenhydratbrücken am Kupfer entsprechen. Ausser den in den Formulierungen (I) und (II) angedeuteten Hauptvalenzbindungen kommen Nebenvalenzen der übrigen Kohlenhydrat-Sauerstoffatome in Betracht[1], so dass Kupfer die Koordinationszahl 4 oder 6 besässe. Die bevorzugte Bildung eines von zwei möglichen Raumisomeren bei der Asymmetrie des Kohlenhydrats ist wohl denkbar; so wäre das Kupfer der Sitz einer neuen Asymmetrie[2].

Äquivalenzprobe.

Da die Komplexbildung starke Drehwertsänderungen hervorruft, bietet eine besondere Anordnung von einzelnen Drehwertsmessungen, die man Äquivalenzprobe nennen kann, ein einfaches Mittel, um bei einer optisch aktiven Polyoxyverbindung die Anzahl der möglichen Komplexverbindungen nachzuweisen, und im Falle einer einzigen das Äquivalenzverhältnis der Komponenten zu finden. Hierzu wird eine Anzahl ammoniakalischer Lösungen mit verschiedenem Kupfer- und Kohlenhydratgehalt bereitet, und zwar so, dass die Summe der beiden Molkonzentrationen konstant, z. B. 10 Millimol in 100 cm³ ist. Die beiden Konzentrationen werden (in gewisser Analogie etwa zu Schmelzdiagrammen binärer Gemische) graphisch den jeweiligen Drehwerten der Lösungen zugeordnet (vgl. am Beispiel der Acetonglukose Fig. 1). Reagiert 1 Mol Kupfer mit 1 Mol Kohlenhydrat, so ist die stärkste Drehwertsänderung und somit die höchste Komplexkonzentration bei dem Konzentrationsverhältnis 5 *Cu* : 5 Kohlenhydrat zu beobachten; reagieren 2 Mol Kupfer mit 1 Mol Kohlenhydrat, so liegt das Maximum der Komplexkonzentration bei $6^2/_3$ *Cu* und $3^1/_3$ Kohlenhydrat usw.

Bei vollkommenem Umsatz der Komponenten, negativem Eigendrehwert der Kohlenhydratkomponente und ebenfalls negativem Komplex-

[1]) Eine solche Bindungsweise entspricht dann dem Typus eines inneren Komplexsalzes höherer Ordnung. H. Ley, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 954 (1904).

[2]) Dass speziell Kupfer als asymmetrisches Zentralatom auftreten kann, ist in neuerer Zeit mehrfach angenommen worden. Vgl. H. Ley und Th. Temme, Ber. 59, 2714 (1926) und J. Lifschitz, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 492 (1924).

drehvermögen ergäbe sich für das Äquivalenzverhältnis 1 Cu : 1 Kohlenhydrat in Fig. 1 das Bild der gestrichelten Geraden. Bei dem in Wirklichkeit nicht quantitativen Umsatz liegen die Drehwerte nicht auf Geraden, sondern auf einer ihnen angeglichenen hyperbelähnlichen Kurve. Die grösste Drehwertsänderung und damit die Äquivalenz wird um so eindeutiger erkennbar sein, je grösser das Drehvermögen des Komplexes und je kleiner dasjenige der Kohlenhydratkomponente ist.

Oft ist es zweckmässig, an Stelle des Molgehaltes des Kohlenhydrats den Gehalt der Monosaccharidreste bei Ausführung der Äqui-

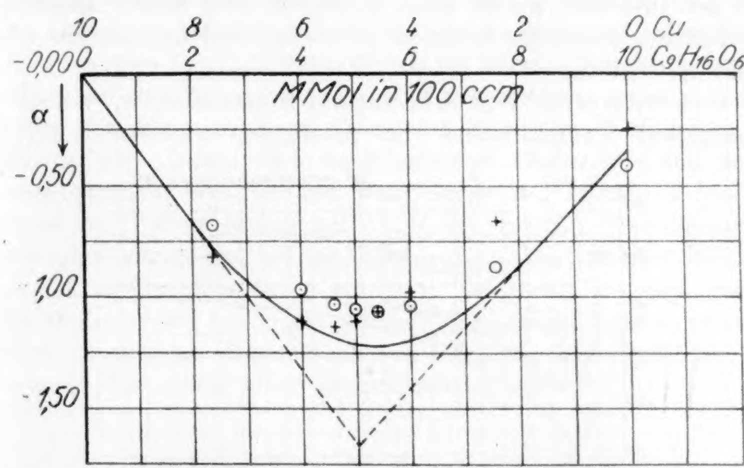


Fig. 1. Acetonglukose-Kupfer-Äquivalenzprobe bei verschiedenem Alkaligehalt (ausgezogene Kurve 25 $NaOH$, Kreise 200 $NaOH$, Kreuze ohne $NaOH$).

valenzprobe zugrunde zu legen, und so die Äquivalenz Kupfer : Monosaccharidrest zu ermitteln.

Tritt mehr als eine Komplexverbindung auf, so enthält die Kurve zahlenmässig einen Wendepunkt weniger als Verbindungen gebildet werden, also bei zwei Verbindungen einen Wendepunkt [1]). Dann kann bei unvollkommenem Umsatz — dies war bisher stets der Fall — nichts genaues über die Äquivalenzverhältnisse ausgesagt werden. Dann hat man es aber durch passende Wahl des Natronlaugengehaltes in der Hand, die Bildung einer von zwei Verbindungen zu verhindern, so dass nur eine einzige Komplexverbindung zur Beobachtung kommt.

[1]) Nur ein deutlich ausgeprägter Wendepunkt lässt auf Übergang von einer Verbindung in eine andere mit Sicherheit schliessen. Fälle dieser Art sind bei Mannit und bei Rohrzucker beobachtet worden; vgl. K. Hess, Zeitschr. f. angew. Chemie **37**, 995 (1924) und S. 394 dieser Abhandlung.

Einfluss von Alkali.

Der Einfluss von Natronlauge auf den Drehwert von Kohlenhydratlösungen in Schweizers Reagens muss jeweils in besonderen Messungsreihen untersucht werden. Ganz allgemein nimmt der dem Kupferkomplex entsprechende absolute Drehwert mit steigendem Alkaligehalt zu. Diese Zunahme erfährt je nach der Natur des Kohlenhydrats zwischen 2·5 und 20 Millimolen Natriumhydroxyd auf 100 cm³ eine Art Haltepunkt; von da an bewirkt weiterer Alkalizusatz nur noch sehr geringe Drehwertsänderung, und bei noch höherem Natronlaugegehalt fällt der Drehwert wieder oder er beginnt von neuem anzusteigen. Die tiefblaue Farbe der Schweizer Lösung wird bei höherem Alkaligehalt violettstichig.

Drehwertskurven von Kohlenhydrat-Kupferlösungen, welche die Abhängigkeit des Drehwertes vom Alkaligehalt wiedergeben (vgl. am

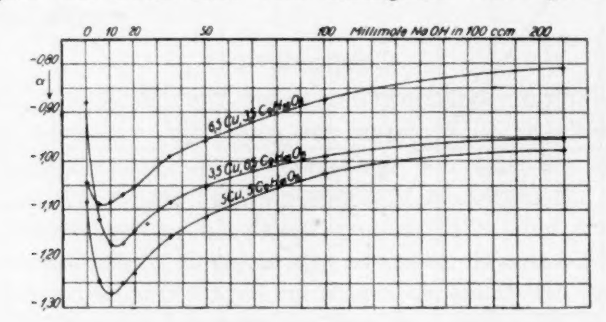


Fig. 2. Einfluss von Alkali auf den Drehwert von Acetonglukose in Schweizers Reagens.

Beispiel der Acetonglukose Fig. 2), zeigen also bei verhältnismässig kleinem Natronlaugegehalt ein Maximum, ein Minimum oder einen Wendepunkt (vgl. z. B. später beim Hydrocellobial, S. 385). In diesem Gebiet erfolgt, wie früher die Überführungsversuche gezeigt haben, die Verdrängung des Kupfers aus dem Kation, so dass hier oder bei wenig höherem Natriumhydroxydgehalt angenommen werden kann, dass das vorhandene Kupfer nicht mehr für die Kationenbildung, sondern lediglich für die Bildung der komplexen Anionen in Frage kommt.

Eine in Abwesenheit von Alkali aufgenommene Äquivalenzprobe (vgl. Fig. 1, Kreuze) zeigt also im Falle der Acetonglukose das Maximum bei mehr Kupfer, als dem Verhältnis 1 Cu : 1 $C_9H_{16}O_6$ entspricht, weil noch Kupfer für das Kation verbraucht wird. Die gleiche Reihe hat bei einem Alkaligehalt von 25 Millimolen $NaOH$ auf 100 cm³ das

Maximum beim Verhältnis $1\,Cu : 1\,C_9H_{16}O_6$ (vgl. Fig. 1, ausgezogene Kurve); infolge des gleichsinnigen Drehvermögens der Kohlenhydrat-alkaliverbindungen ist das Maximum ein wenig nach der Kohlenhydratseite hin verschoben. Bei sehr viel grösserem Alkaliüberschuss, bei 200 Millimolen $NaOH$ (vgl. Fig. 1, Kreise), sind die Drehwerte der Reihe zwar durchweg etwas kleiner, die Äquivalenz Kupfer : Kohlenhydrat ist aber die gleiche geblieben, d. h. in diesem Falle ist keine andere Komplexverbindung entstanden. Die hier beobachtete Drehwertsverminderung kann durch Zurückdrängen der Ionendissoziation des Komplexsalzes erklärt werden.

Grösserer Alkaliüberschuss in Kupferoxydammoniaklösungen hat nicht bei allen Kohlenhydraten die gleiche Wirkung. In der Schweizerschen Zelluloselösung fällt bei einem Gehalt von mehr als 25 Millimolen $NaOH$ — bei Kupferüberschuss sind etwa 35 Millimole $NaOH$ erforderlich — bekanntlich ein voluminöser Niederschlag aus, der nach erschöpfendem Waschen mit Natronlauge und Alkohol 2 Atome Natrium und 1 Atom Kupfer auf $2\,C_6H_{10}O_5$ enthält[1]). Rohrzucker lässt, wie schon angedeutet, bei der Äquivalenzprobe in Schweizers Reagens zwei Komplexverbindungen erkennen, von denen die eine (und zwar die kupferärmere) bei hohem Natronlaugegehalt vollkommen unterdrückt wird, so dass bei einem Gehalt von 200 Millimolen $NaOH$ die kupferreichere Verbindung allein in Erscheinung tritt.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes.

Die Äquivalenzreihen der von uns untersuchten Polyoxyverbindungen zeigen, dass die Komplexbildung mit Kupfer im allgemeinen nicht vollständig verläuft, sondern dass ein sofort sich einstellendes Gleichgewicht vorliegt, für das die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes vorauszusehen ist[2]). Für den einfachsten Fall der Komplexbildung nach der Gleichung (II) lautet die Massenbeziehung, wenn Wasser und Ammoniak stets in grossem Überschuss und Natronlauge in ausreichendem Masse vorhanden sind:

$$C_{Cu} \cdot C_{\text{Kohlenhydrat}} = K \cdot C_{\text{Komplex}}.$$

[1]) W. Normann, Chem.-Ztg. **30**, 584 (1906); vgl. K. Hess und E. Messmer, Ber. **55**, 2441 (1922).

[2]) Auch für den Fall der Zellulose ist die Auswertung auf Grund des Massenwirkungsgesetzes einer solchen auf Grund einer Adsorptionsbeziehung vorzuziehen; die entscheidenden Begründungen wurden von K. Hess und E. Messmer [Kolloidzeitschr. **36**, 260 (1925)] ausführlich diskutiert; vgl. auch diese Abhandlung, S. 399.

Für den allgemeinen Fall, dass m Kupfermoleküle mit n Molekülen Kohlenhydrat zu p Molekülen Komplex sich verbinden, gilt:

$$C_{Cu}^{m} \cdot C_{\text{Kohlenhydrat}}^{n} = K \cdot C_{\text{Komplex}}^{p}.$$

Gegeben ist ausser den Gesamtkonzentrationen von Kupfer (a) und Kohlenhydrat (b) der Drehwert (α). Die Gleichgewichtskonzentration des Komplexes sei x. Dann ist $a - \frac{m}{p} x = C_{Cu}$ die Gleichgewichtskonzentration der Kupferkomponente, $b - \frac{n}{p} x = C_{\text{Kohlenhydrat}}$ diejenige der Kohlenydratkomponente.

Der Drehwert (α) setzt sich zusammen aus dem Drehwert des nicht komplex gebundenen Restes an Kohlenhydrat (β) und dem Drehwert des Komplexes (γ), also $\alpha = \beta + \gamma$. Da der Drehwert des Komplexes dessen Konzentration proportional gesetzt werden darf[1], so ist $x = \gamma \cdot k$, k ist demnach die vorläufig unbekannte Drehwertsproportionale des Komplexes.

Der Drehwert des nicht komplexen Kohlenhydratanteiles ist $\beta = R\left(b - \frac{n}{p} x\right)$; R ergibt sich aus dem Drehwert einer kupferfreien Lösung: $\alpha_0 = \beta_0 = Rb$.

Dann ist $\alpha = \gamma + R\left(b - \frac{n}{p} \gamma k\right)$ und hieraus $\gamma = \dfrac{\alpha - Rb}{1 - \frac{n}{p} Rk}$.

Die Massenbeziehung lautet dann:

$$\left(a - \frac{m}{p} \cdot \frac{\alpha - Rb}{1 - \frac{n}{p} Rk} \cdot k\right)^{m} \cdot \left(b - \frac{n}{p} \cdot \frac{\alpha - Rb}{1 - \frac{n}{p} Rk} \cdot k\right)^{n} = K\left(\frac{\alpha - Rb}{1 - \frac{n}{p} Rk} \cdot k\right)^{p}.$$

In dieser Gleichung sind k und die Gleichgewichtskonstante K unbekannt. Zu ihrer Ermittlung ist also eine zweite Gleichung erforderlich. Diese wird durch eine zweite Drehwertsmessung bei einem anderen möglichst verschiedenen Wert der Gesamtkonzentration a oder b geliefert. Die Auflösung der Gleichungen ist — abgesehen vom einfachsten Falle, wenn $m = n = p = 1$ ist — nicht einfach, und geschieht am besten graphisch: es werden für beliebige mögliche Werte von k die entsprechenden Werte von K in beiden Gleichungen ermittelt und graphisch zugeordnet, indem z. B. k als Abszisse und K als Ordinate gezeichnet werden. Man erhält aus den beiden Gleichungen, die den

[1]) Dass diese Proportionalität zu Recht besteht, geht aus der linearen Abhängigkeit der Drehwerte vom Kohlenhydratgehalt bei grossem Kupferüberschuss hervor.

beiden Messungen entsprechen, zwei Kurven, deren Schnittpunkte die Auflösungen ergeben. Bei mehrdeutigen Ergebnissen ergibt stets eine einfache Überlegung die Auswahl der richtigen, d. h. sinngemässen Lösung. Man muss nur immer beachten, dass $x = \gamma \cdot k$, die Konzentration der Komplexverbindung, nie grösser sein kann, als dem Gesamtgehalt der im Unterschuss befindlichen Komponente entspricht, dass sie aber von der gleichen Grössenordnung sein muss. Damit sind die Grenzen für k von vornherein gegeben[1]). Mit den erhaltenen Werten von k und K kann dann auf Grund der gleichen Massenbeziehung die Gesamtkonzentration des Kupfers aus einer dritten Messung rückwärts ausgerechnet und mit der tatsächlichen verglichen werden. Auf diese Weise, d. h. also durch Probe auf Extra- und Intrapolation, können verschiedene in Frage kommende Beziehungen gegeneinander abgewogen und daraus Rückschlüsse auf die zugrundeliegende Reaktionsgleichung gewonnen werden.

Durch solche Rechenproben wurde früher die Umsetzung der Zellulose und der Acetonglukose mit Schweizers Reagens studiert und für beide Kohlenhydrate die Reaktionsweise gefolgert. Es ergab sich aus dem Beispiel der Acetonglukose, dass das Kupfer mit seinem einfachen Molgewicht in Rechnung zu setzen ist, und daraus ergab sich weiterhin, dass ebenso die Zellulose wie ein einfaches Glukoseanhydrid reagiert.

Die beschriebene Messungs- und Auswertungsmethode stellt ein neues, nur auf polarimetrische Daten begründetes Verfahren zur Molekülgrössenbestimmung dar, dessen Zuverlässigkeit in dieser Arbeit an weiteren Polyoxyverbindungen nachgeprüft werden soll. Deswegen wird in Rechenproben bei Kohlenhydraten mit bekanntem Molgewicht versuchsweise ein falsches in Rechnung gesetzt. Ist das Verfahren brauchbar, so sollte das richtige Molekulargewicht die beste Annäherung an das Messungsresultat liefern.

Soweit nicht die besonderen Eigenschaften der zu untersuchenden Kohlenhydrate eine Änderung der Versuchsbedingungen verlangen (Alkaligehalt der Lösungen), werden die bei der Zellulose gebrauchten Anordnungen eingehalten.

Die Anordnung der einzelnen Messungsreihen geschieht ebenfalls in der bereits früher beschriebenen Weise: Es wird bei konstantem Kohlenhydratgehalt der Kupfergehalt variiert und umgekehrt.

---

[1]) Vgl. K. Hess und Mitarbeiter, Ann. d. Chemie **435**, 35 (1923).

Verdünnungsgesetz.

Die Untersuchungen an Zellulose und Acetonglukose werden durch Messungen an Lösungen ergänzt, die nach dem Prinzip des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes aus äquivalenten Mengen der Komponenten bereitet sind. Hier wird also Kupfer- und Kohlenhydratgehalt in gleichem Masse durch Verdünnung mit natronlaugehaltigem Ammoniak variiert.

Die Auswertung dieser Verdünnungsreihen erlaubt eine rechnerische Vereinfachung, denn die allgemeine Beziehung

$$\left(a - \frac{m}{p}\,x\right)^m \cdot \left(b - \frac{n}{p}\,x\right)^n = x^p \cdot K$$

vereinfacht sich, wenn $a : b = m : n$, also beim Äquivalenzverhältnis zu

$$\left(a - \frac{m}{p}\,x\right)^{m+n} = \left(\frac{m}{n}\right)^n \cdot x^p \cdot K = x^p \cdot K' \cdot$$

Ferner werden, wenn wieder $x = \gamma k$ und $\gamma = \dfrac{\alpha - Rb}{1 - \frac{n}{p}\,Rk}$, direkt auflösbare Gleichungen für k erhalten, nämlich

$$k = \frac{p}{m} \cdot \frac{a_1\,(m\,\alpha_2 - n\,a_2\,R)^{\frac{p}{m+n}} - a_2\,(m\,\alpha_1 - n\,a_1\,R)^{\frac{p}{m+n}}}{\alpha_1\,(m\,\alpha_2 - n\,a_2\,R)^{\frac{p}{m+n}} - \alpha_2\,(m\,\alpha_1 - n\,a_1\,R)^{\frac{p}{m+n}}}.$$

Durch eine zweite derartige Gleichung mit Hilfe einer dritten Messung kann k eliminiert und eine der Umsetzungszahlen m, n oder p ermittelt werden, wenn zwar die Äquivalenz der Molekülgruppen bekannt, die Molekülgrösse einer der Komponenten aber unbekannt ist. So kann am Beispiel der Acetonglukose das Molgewicht des Kupfers, am Beispiel der Zellulose dasjenige der Zellulose auf einem von dem früheren etwas verschiedenen Wege hergeleitet werden. Das Ergebnis der Äquivalenzprobe lässt für Acetonglukose das allgemeine Reaktionsschema einschränken zu $Cu_n + nC_9H_{16}O_6 = p$ Komplex. Der Gesamtgehalt an Kupfer sei a/n, äquivalent dem Kohlenhydratgehalt a. Die Massenbeziehung ist hiernach $\left(\frac{a}{n} - \frac{x}{p}\right)\left(a - \frac{n}{p}\,x\right)^n = x^p \cdot K$ oder umgeformt $\left(a - \frac{n}{p}\,x\right)^{n+1} = K' \cdot x^p$; da $x = \gamma k$ und $\alpha = \gamma + R\left(a - \frac{n}{p}\,\gamma k\right)$, so erhält man $k = \frac{p}{n} \cdot \dfrac{a_1\,(\alpha_2 - a_2\,R)^{\frac{p}{n+1}} - a_2\,(\alpha_1 - a_1\,R)^{\frac{p}{n+1}}}{\alpha_1\,(\alpha_2 - a_2\,R)^{\frac{p}{n+1}} - \alpha_2\,(\alpha_1 - a_1\,R)^{\frac{p}{n+1}}}$ und durch Eliminieren von k

$$(a_1 \alpha_2 - a_2 \alpha_1)(\alpha_3 - a_3 R)^{\frac{p}{n+1}} - (a_1 \alpha_3 - a_3 \alpha_1)(\alpha_2 - a_2 R)^{\frac{p}{n+1}}$$
$$+ (a_2 \alpha_3 - a_3 \alpha_2)(\alpha_1 - a_1 R)^{\frac{p}{n+1}} = 0.$$

Diese Gleichung kann durch probeweises Einsetzen von Werten für $\frac{p}{n+1}$ durch einfaches Näherungsverfahren aufgelöst werden.

Analog erhält man für Zellulose nach dem Schema $m Cu + (C_6H_{10}O_5)_m = p$ Komplex, wenn a der Kupfergehalt gleich dem Gehalt an $C_6H_{10}O_5$-Resten in der Volumeinheit ist.

$$\left(a - \frac{m}{p} x\right)^m \cdot \left(\frac{a}{m} - \frac{x}{p}\right) = K \cdot x^p \quad \text{oder} \quad \left(a - \frac{m}{p} x\right)^{m+1} = mK \cdot x^p.$$

Es ist $x = \gamma k$ und $\alpha = \gamma + R\left(\frac{a}{m} - \gamma \frac{k}{p}\right)$. Bekannt ist hier R/m anstatt wie sonst R. Schliesslich ergibt sich aus dem gleichen Rechnungsgang wie oben die Gleichung:

$$(a_1 \alpha_2 - a_2 \alpha_1)\left(\alpha_3 - a_3 \frac{R}{m}\right)^{\frac{p}{m+1}} - (a_1 \alpha_3 - a_3 \alpha_1)\left(\alpha_2 - a_2 \frac{R}{m}\right)^{\frac{p}{m+1}}$$
$$+ (a_2 \alpha_3 - a_3 \alpha_2)\left(\alpha_1 - a_1 \frac{R}{m}\right)^{\frac{p}{m+1}} = 0.$$

Die Anwendungen der Verdünnungsreihen ist natürlich in den Fällen unmöglich, wo die Äquivalenzprobe kein sicheres Ergebnis liefert. Ein Vorteil der anderen Messungsreihen, wo nur eine Komponente variiert wird, ist die Möglichkeit einer nochmaligen Prüfung der Äquivalenz durch Rechenproben.

Temperatureinfluss.

Bei der Ausführung der Messungen muss die Temperatur berücksichtigt werden, die auf die Höhe der Drehwerte einen erheblichen Einfluss haben kann. Für die Zellulose wird der Temperatureinfluss eingehender untersucht und die Temperaturabhängigkeit der Drehwerts- und Gleichgewichtskonstanten bestimmt. Die Ergebnisse sind nicht so genau, dass sie eine Prüfung der Reaktionsisochore erlaubten, sie lassen sich ihr aber befriedigend unterordnen.

Methodisches.

Zu allen Drehwertsbestimmungen diente ein Lippich-Polarimeter mit Noniusablesung. Die Messgenauigkeit war bei Halbschatten von etwas weniger als 1° etwa ± 0·01°. Die Beobachtungsröhren wurden so lang als möglich gewählt (0·5—2 dm), die angegebenen Drehwerte beziehen sich durchweg auf das 0·5 dm-Rohr.

Die Lichtquelle war eine Quarzquecksilberdampflampe. Bei farblosen oder schwach blauen Lösungen wurde eine kohlenhydratfreie Schweizerlösung vorgeschaltet, so dass stets bei monochromatischem Licht der blauen Quecksilberlinie von der Wellenlänge 435·8 $m\mu$ gemessen wurde.

Die Konzentrationen sind in Millimolen auf 100 cm^3 Lösung angegeben. Die Ammoniakkonzentration beträgt immer (einer 10 norm. Lösung entsprechend) 1000 Millimole NH_3 in 100 cm^3. Das Kupferhydroxyd war wie früher nach Habermann[1]) dargestellt.

B. Die Anwendung des Verfahrens.

Untersuchungen von wasserlöslichen Polyoxyverbindungen von bekannter Molekülgrösse.

Mitbearbeitet von Robert Ganssen.

Eine zur Untersuchung geeignete Polyoxyverbindung muss folgenden Anforderungen genügen:

1. Sie muss analog der Zellulose ein Kupferkomplexanion bilden können, dessen Drehvermögen wesentlich verschieden ist vom Drehwert der Substanz in kupferfreier Lösung.

2. Ihre Umsetzung mit dem Kupfer darf nicht so vollkommen sein, dass keine Massenbeziehung mehr erkennbar ist.

3. Die Substanz darf nicht zu leicht oxydierbar sein, da Schweizers Reagens ähnlich wie Fehlingsche Lösung oxydierend wirkt.

Als Probesubstanzen kommen demnach in Betracht Kohlenhydrate, deren Carbonylgruppe durch Verätherung geschützt ist, oder sonst nichtreduzierende, in Alkali beständige Abkömmlinge von Kohlenhydraten. Es wurden Methylcellosid, Hydrocellobial, Rohrzucker und Trehalose untersucht. Disaccharide wurden in der Absicht gewählt, um zu prüfen, ob sie nicht etwa mit dem halben Molgewicht einer rechnerischen Auswertung genügten und um so gegebenenfalls die Möglichkeit einer in Schweizers Reagens vorgetäuschten, zu kleinen Molekülgrösse auszuschliessen.

1. β-Methylcellosid ($C_{13}H_{17}O_4(OH)_7$).

Besonderes Interesse bietet die Untersuchung von Kohlenhydraten, die der Zellulose nahestehen. Die früheren Ergebnisse bei Cellobiose ($C_{12}H_{14}O_3(OH)_8$), die zwar infolge der Mutarotation und leichten Oxydierbarkeit des freien Zuckers eine rechnerische Auswertung nicht

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 318 (1906).

erlaubten, hatten doch deutlich Komplexbildung mit Kupfer in Schweizers Reagens erkennen lassen[1]; man konnte bei entsprechender Einwirkung von Methylcellosid auswertbare Messungen erwarten.

Das nach der Vorschrift von B. Helferich und Mitarbeitern[2] dargestellte β-Methylcellosid gibt in Schweizers Reagens sehr haltbare Lösungen, deren Drehwert von der Temperatur wenig abhängt, so dass zwischen 17° und 23° keine Änderung bemerkt wurde. Eine ammoniakalische Lösung, die 8 Cellosid[3], 6 Kupferhydroxyd und 10 Natriumhydroxyd enthielt, drehte im 0·5 dm-Rohr sofort nach der Auflösung — 2·07°, nach 14tägigem Stehen im Messkolben — 2·09° und erst nach weiteren 10 Tagen trat eine durch Trübung kenntliche Zersetzung ein.

Der Natronlaugeeinfluss auf den Drehwert von Methylcellosid in Kupferoxydammoniaklösung wurde bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von Kupfer und Cellosid untersucht. Es ergab sich ein ähnliches Bild, wie es bei der Acetonglukose beschrieben wurde, mit der Besonderheit, dass hier die stärkste Drehwertseinwirkung mit um so weniger Natronlauge erreicht wird, je mehr Cellosid im Überschuss ist. Die folgende Tabelle gibt die Messungsreihen wieder:

NaOH	3·33 3·33	6·67 3·33	3·33 6·67	5 5	*Cu* Cellosid
	$-\alpha^{15}$	$-\alpha^{15}$	$-\alpha^{16}$	$-\alpha^{16}$	
0	0·805	1·42	1·10	1·33	
5	1·005	1·65	1·28	1·58	
10	1·05	1·73	1·275	1·61	
20	1·03	1·74	1·26	1·59	
30	1·015	1·73	1·25	1·57	
60	0·98	1·70	1·21	1·02	

[1] Ann. d. Chemie **435**, 39 (1923).

[2] B. Helferich, A. Löwe, W. Nippe u. H. Riedel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **128**, 149 (1923). Die Autoren geben für trockenes Methylcellosid einen korrigierten Schmelzpunkt von 193° an, den Drehwert in Wasser $[\alpha]_D^{17} = -18{\cdot}69°$ bis $-19{\cdot}09°$. Zum Umkristallisieren werden 17 Teile Methylalkohol empfohlen. Wir erhielten Drehwerte von $[\alpha]_D^{20} = -17{\cdot}5°$ bis $-19{\cdot}1°$. Zum Umlösen war die 30—50fache Menge absoluten Methylalkohols erforderlich; durch mehrfaches Umkristallisieren wurde indessen der Schmelzpunkt nicht erhöht. Den höchsten Schmelzpunkt von 196° (korrigiert) zeigte ein zweimal umgefälltes Präparat. Nach öfterem Umfällen und Trocknen im Hochvakuum über P_2O_5 bei 100° waren die Schmelzpunkte viel unschärfer und tiefer, so dass man vielleicht mit einer teilweisen Umlagerung beim Erhitzen des Cellosids rechnen muss. Gegen Fehlingsche Lösung waren solche Präparate, deren Schmelzpunkt bis auf 173° gefallen war, auch beim Kochen beständig. Wir haben selbstverständlich nur Präparate vom höchsten Schmelzpunkt benutzt.

[3] Bezüglich der Konzentrationsangaben vgl. S. 380.

Die Messungen zeigen, dass schon bei 10 Natriumhydroxyd im Mittel die Natronlaugeeinwirkung ihr Maximum erreicht hat, so dass man von dieser Konzentration an die Kationbildung des Kupfers vernachlässigen kann.

Das Reaktionsverhältnis der Komplexanionbildung wurde in zwei Äquivalenzproben untersucht. In der einen Reihe wurde Kupfer- und Cellosidgehalt so variiert, dass die Summe der beiden Konzentrationen

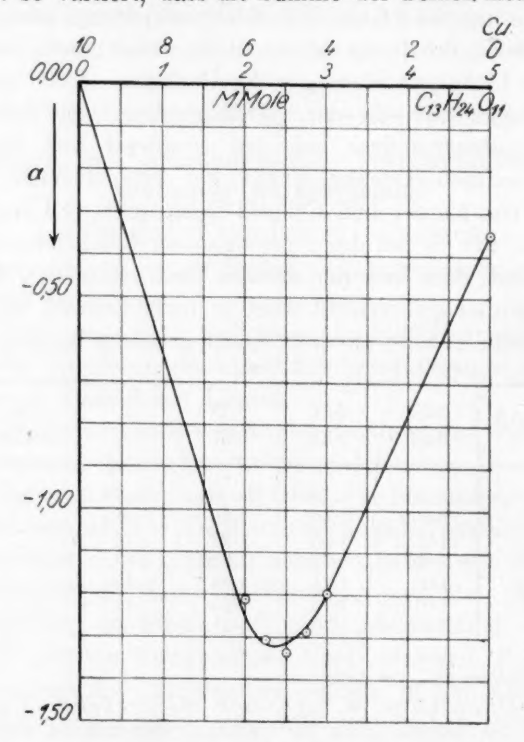


Fig. 3. Methylcellosid-Kupfer-Äquivalenzprobe.

10 war. In der anderen blieb die Summe Kupfergehalt plus Glukoserestgehalt konstant, um so bei der feineren Differenzierung des Cellosidgehaltes die Lage des Drehwertsmaximums schärfer hervorzuheben. Während die erste Probe nicht sicher zwischen der Äquivalenz 1 Cellosid: 2 *Cu* und 2 Cellosid: 3 *Cu* zu unterscheiden gestattet, ist bei der anderen die Äquivalenz 1 Cellosid : 2 *Cu* eindeutig erkennbar (vgl. Fig. 3). Die ausgezogene Kurve ist in der Figur unter Voraussetzung dieses Verhältnisses mit Konstanten errechnet, die aus einer unten (S. 384)

beschriebenen Messungsreihe erhalten wurden. Die gemessenen Drehwerte der beiden Äquivalenzproben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Cu	Cellosid	$-\alpha^{17}$	*Cu*	Cellosid	$-\alpha^{20}$
9	1	0·66	6	2	1·21
8	2	1·28	5·5	2·25	1·305
6²/₃	3¹/₃	1·74	5	2·5	1·335
5	5	1·59	4·5	2·75	1·285
4	6	1·39	4	3	1·195
3	7	1·20	0	5	0·35
2	8	1·025			
0	10	0·705			

Die einzelnen Lösungen wurden durch Mischen einer alkalischen Kupferoxydammoniaklösung von 10 *Cu*, 20 *NaOH* und 1000 NH_3 mit einer Lösung bereitet, die bei gleichem Natronlauge- und Ammoniakgehalt an Stelle des Kupferhydroxydes in der ersten Reihe 10, in der zweiten 5 Cellosid enthielt.

Messungsreihen mit Lösungen, bei denen der Gehalt der einen Komplexkomponente konstant war, wurden bei einem *NaOH*-Gehalt von 10 und 20 durchgeführt. Dieser Unterschied brachte weder in der Höhe der Drehwerte, noch in der rechnerischen Auswertung eine wesentliche Änderung. Wie nach der Untersuchung des Natronlaugeeinflusses zu erwarten ist, sind die Drehwerte der kupferreicheren Lösungen bei 20 *NaOH* ein wenig höher, die der kupferarmen Lösungen etwas niedriger als bei 10 *NaOH*. Die nächsten Tabellen geben die beobachteten Drehwerte für die jeweiligen Kupfer- und Cellosidgehalte an.

3 Cellosid				6 *Cu*			
10 *NaOH*		20 *NaOH*		10 *NaOH*		20 *NaOH*	
Cu	$-\alpha^{17\cdot5}$	*Cu*	$-\alpha^{20}$	Cellosid	$-\alpha^{17}$	Cellosid	$-\alpha^{20}$
0	0·225	0	0·21	1	0·65	0·75	0·47
1·5	0·570	1·5	0·5625	2	1·175	1·5	0·94
3	0·930	3	0·945	3	1·575	2·25	1·34
4	1·175	4,5	1·315	4	1·765	3	1·605
5	1·385	6	1·605	5	1·87	3·75	1·75
6	1·565	7·5	1·78	6	1·95	4·5	1·835
7	1·695	9	1·87	7	2·02	5·25	1·885
8·5	1·82	10·5	1·935	8	2·08	7·5	2·02
10	1·90	15	1·98				
14·28	1·96	15·8	1·99				
18·55	1·965						

Für die Rechenproben wurden aus der Reihe mit konstantem Cellosidgehalt die beiden Drehwerte, die dem grössten und dem kleinsten Kupfergehalt entsprechen, zugrunde gelegt. Es ist also $a_1 = 18{\cdot}55$, $a_2 = 1{\cdot}500$ und $\alpha_1 = -1{\cdot}965$, $\alpha_2 = 0{\cdot}570$. Der Cellosidgehalt ist $b = 3{\cdot}000$ und der Drehwert der kupferfreien Lösung $\alpha_0 = -0{\cdot}225 = R \cdot b$. Damit sind für die Annahme eines Reaktionsschemas $mCu + n$-Cellosid = 1 Komplex die Voraussetzungen gegeben, um auf dem oben gezeigten Wege die Drehwertsproportionale k und die Gleichgewichtskonstante K zu berechnen. Mit diesen Konstanten wird aus dem Drehwert einer vierten Messung $a_{\text{ber.}}$ ermittelt und mit dem tatsächlichen $a_3 = 7{\cdot}00$ verglichen. Es ergibt sich folgende Zusammenstellung von Rechenproben:

Reaktionsverhältnis	$-k$	K	$a_{\text{ber.}}$
$2\,Cu + 1$ Cellosid = 1 Komplex	1·523	0·397	6·51 statt 7·00
$1\,Cu + 1\,\frac{\text{Cellosid}}{2}$ = 1 Komplex	2.631	2·444	10·43
$5\,Cu + 3$ Cellosid = 1 Komplex	0·5063	2·555	6·01
$5\,Cu + 2$ Cellosid = 1 Komplex	0·7634	$7{\cdot}03 \cdot 10^{-9}$	6·37
$7\,Cu + 3$ Cellosid = 1 Komplex	0·5089	$1{\cdot}56 \cdot 10^{-5}$	6·19
$7\,Cu + 4$ Cellosid = 1 Komplex	0·3805	1·022	5·86

Die beste Annäherung an den tatsächlichen Befund liefert die erste Probe mit $a_{\text{ber.}} = 6{\cdot}51$ statt 7·00, so dass man das zuerst aufgeführte Umsatzschema $2\,Cu + 1\,C_{13}H_{24}O_{11}$ als richtig annehmen kann. Es ist bemerkenswert, dass ein Rechnen mit dem halben Cellosidmolgewicht sehr viel schlechtere Übereinstimmung, nämlich $a_{\text{ber.}} = 10{\cdot}43$ statt 7·00 ergibt. Die Berechnung der übrigen Werte mit diesem falschen Molgewicht liefert die gestrichelte Kurve in Fig. 4, während die Berechnung auf Grund des richtigen Molgewichtes die ausgezogenen Kurven darstellen, deren durchweg bessere Übereinstimmung ohne weiteres ersichtlich ist.

Ganz dasselbe Bild zeigen Rechenproben an der bei einem Alkaligehalt von 20 $NaOH$ durchgeführten Reihe mit den Rechnungsdaten: $a_1 = 15{\cdot}00$; $a_2 = 1{\cdot}500$; $\alpha_1 = -1{\cdot}98$; $\alpha_2 = -0{\cdot}5625$ und $\alpha_0 = R \cdot b = -0{\cdot}21$. Die Rechenresultate sind:

Reaktionsverhältnis	$-k$	K	$a_{\text{ber.}}$
$2\,Cu + 1$ Cellosid	1·509	0·391	7·01 statt 7·50
$1\,Cu + 1\,\frac{\text{Cellosid}}{2}$	2·365	3·35	10·89

Mit den Konstanten, die sich hier für das Schema 2 Cu + 1 Cellosid = 1 Komplex ergeben, ist die ausgezogene Kurve der Äquivalenzprobe Fig. 3 errechnet.

Die Untersuchung des β-Methylcellosids rechtfertigt das bei Zellulose und Acetonglukose angewandte Verfahren, indem die Rechenproben eindeutig zur richtigen Molekülgrösse führen.

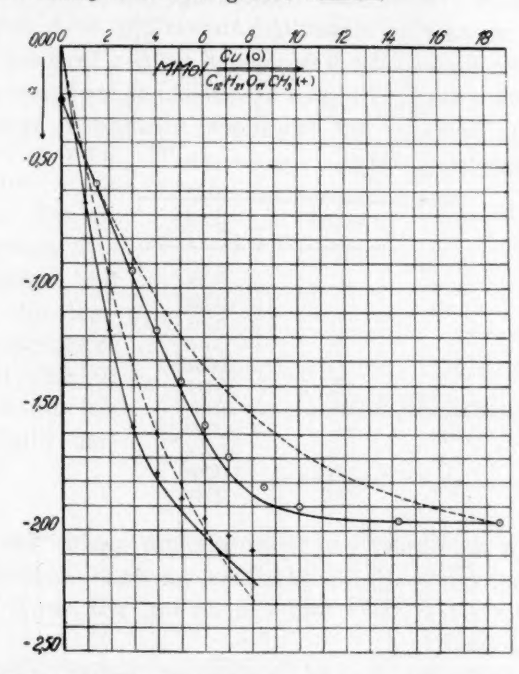


Fig. 4. Drehwertsreihen von β-Methylcellosid in Schweizers Reagens.

2. Hydrocellobial ($C_{12}H_{16}O_3(OH)_6$).

Als weiteres Beispiel zur Prüfung des Verfahrens diente der von Emil Fischer aufgefundene disaccharidische Zelluloseabkömmling, das Hydrocellobial. Es wurde gewählt, weil es 6 Hydroxylgruppen, d. h. für ein C-Atom ebensoviel wie Zellulose besitzt.

Das Präparat wurde dargestellt nach der von M. Bergmann und H. Schotte[1]) modifizierten Vorschrift von E. Fischer und K. v. Fodor[2]). Das durch Reduktion von Acetobromcellose mit Zinkstaub in Essig-

[1]) Ber. **54**, 1570 (1921).
[2]) Ber. **47**, 2057 (1914).

säure erhaltene Cellobialacetat wurde in methylalkoholischem Ammoniak verseift, und das Cellobial in Wasser mit Platinmohr hydriert[1]).

Die Untersuchung des Hydrocellobials in Schweizers Reagens ist durch das geringe Drehvermögen des Komplexes erschwert; da es aber immerhin im Vergleich zu dem sehr geringen Drehvermögen des Hydrocellobials in Wasser oder Natronlauge-Ammoniak hoch genannt werden kann, so ist eine eindeutige Auswertung doch möglich.

Aus der den Einfluss der Natronlauge auf den Drehwert des Hydrocellobials in Schweizers Reagens kennzeichnenden Messungsreihe geht hervor, dass der Drehwert mit steigendem Alkaligehalt ansteigt, soweit man mit diesem gehen kann.

$NaOH$	$+ \alpha^{20}$
0	0·28
5	0·325
10	0·36
15	0·375
20	0·385
25	0·40
35	0·43
50	0·485
100	0·605
200	0·835
283	0·98

Der Gehalt an Kupfer und Hydrocellobial war 5. Die Drehwertserhöhung beträgt von 0—10 $NaOH$ 0·008°, von da bis 35 $NaOH$ 0·0028°, von da bis 50 $NaOH$ 0·0037° und von da bis 200 $NaOH$ 0·0023° für je ein Millimol $NaOH$.

Für die folgenden Reihen wurde ein Gehalt von 20 $NaOH$ gewählt.

Die Äquivalenzprobe (vgl. Fig. 5) zeigt durch das Drehwertsmaximum be $3^1/_3$ Cu und $3^1/_3$ $C_{12}H_{22}O_9$ eindeutig das Umsetzungsverhältnis 1:1 an.

[1]) Die Hydrierung des freien Cellobials in Wasser verlief sehr viel schneller als die von Fischer beschriebene Hydrierung des Acetates in Eisessig. — Nach Bergmann und Schotte (loc. cit. S. 1566) sollte sich Cellobial durch Benzopersäure in Abwesenheit von Wasser zu Glukosidoanhydromannose oxydieren lassen. Das konnten wir durchaus nicht bestätigen. Analog der für das Glukal gegebenen Vorschrift wurde Cellobial mit einer Lösung von Benzopersäure in Essigester behandelt; das Cellobial blieb selbst nach mehrtägigem Stehen unter dieser Lösung unverändert. Auch Zugabe von Aceton, die vielleicht eine Bildung von Glukosido-Acetonmannose erwarten liess, brachte keine Veränderung. Unsere Untersuchung beschränkte sich daher auf das Hydrocellobial.

Cu	$C_{12}H_{22}O_9$	$+\alpha^{21}$
8	1	0·10
6	2	0·18
4	3	0·25
3·6	3·2	0·255
$3^1/_3$	$3^1/_3$	0·255
3·2	3·4	0·255
2·8	3·6	0·235
2·4	3·8	0·22
2	4	0·20
0	5	0·085

Es wurden zwei Messungsreihen mit wechselndem Kupfer- und konstantem Hydrocellobialgehalt und eine Reihe mit konstantem Kupfergehalt durchgeführt, die in Fig. 6 und in der folgenden Tabelle dargestellt sind.

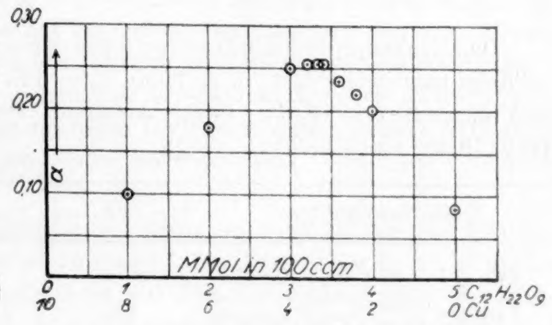


Fig. 5. Hydrocellobial-Kupfer-Äquivalenzprobe.

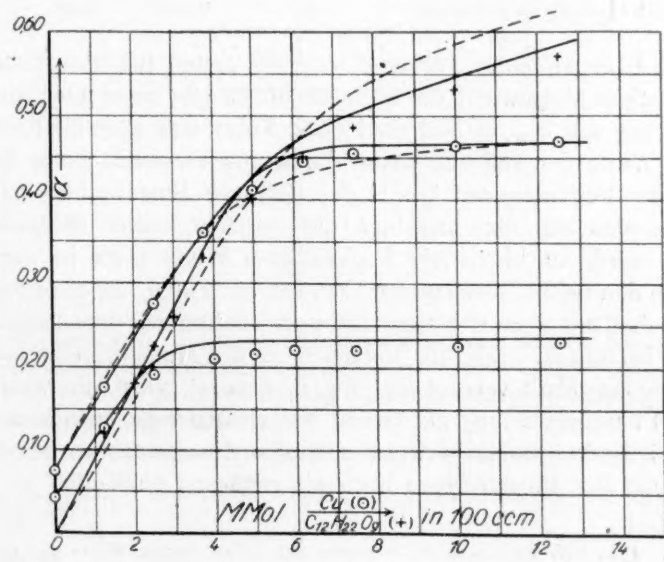


Fig. 6. Drehwertsreihen von Hydrocellobial in Schweizers Reagens.

Cu	$5\ C_{12}H_{22}O_9$	$2{\cdot}5\ C_{12}H_{22}O_9$	$5\ Cu$	
	$+\ \alpha^{20}$	$+\ \alpha^{20}$	$C_{12}H_{22}O_9$	$+\ \alpha^{19}$
0	0·075	0·0425	1·25	0·12
1·25	0·175	0·125	2	0·18
2·5	0·275	0·19	2·5	0·225
3·75	0·36	0·21	3	0·26
5	0·41	0·215	3·75	0·33
6·25	0·445	0·22	5	0·40
7·5	0·455	0·22	6·25	0·45
10	0·465	0·225	7·5	0·485
12·5	0·47	0·23	10	0·53
			12·5	0·57

Den Rechenproben wurden Werte aus der ersten Reihe mit 5 Hydrocellobial zugrunde gelegt: $a_1 = 12{\cdot}50$; $a_2 = 3{\cdot}75$[1]; $\alpha_1 = 0{\cdot}47$; $\alpha_2 = 0{\cdot}36$ und $\alpha_0 = R \cdot b = 0{\cdot}075$. Unter Annahme verschiedener Reaktionsverhältnisse ergab sich:

Reaktionsverhältnis	$+k$	K	$a_{\text{ber.}}$
$1\ Cu + 1\ C_{12}H_{22}O_9 = 1$ Komplex	10·56	0·070	5·54 statt 6·25
$1\ Cu + 2\ \frac{C_{12}H_{22}O_9}{2} = 1$ Komplex	9·657	2·10	7·42
$2\ Cu + (C_{12}H_{22}O_9)_2 = 1$ Komplex	5·319	0·0079	5·02
$2\ Cu + 2\ C_{12}H_{22}O_9 = 1$ Komplex	5·285	0·0325	5·43

Das Rechnen unter Voraussetzung des ersten Reaktionsbildes mit dem richtigen Molgewicht des Hydrocellobials gibt zwar hier die beste Annäherung mit $a_{\text{ber.}} = 5{\cdot}54$ statt 6·25. Führt man aber die Rechnung für alle Werte der gleichen Reihe durch und vergleicht dann das Ergebnis der Rechnung auf Grund des richtigen Molgewichtes mit dem Ergebnis, das aus der Annahme des falschen halben Molgewichtes erhalten wird, so liegen die beobachteten Werte etwa in der Mitte zwischen den beiden berechneten Kurven; vgl. Fig. 6, die ausgezogenen Kurven sind mit dem richtigen, die gestrichelten mit dem halben Molgewicht berechnet. Erst der Vergleich in der Messungsreihe, wo der Hydrocellobialgehalt variiert (vgl. Fig. 6, Kreuze), zeigt die wesentlich bessere Übereinstimmung auf Grund des richtigen Molgewichtes. Also auch bei Hydrocellobial erweist sich das Auswertungsverfahren zur Errechnung der Molekülgrösse noch als genügend eindeutig.

[1] Mit $a_2 = 1{\cdot}25$ und $\alpha_2 = 0{\cdot}175$ lassen sich keine reellen Werte für die Konstanten errechnen.

3. Trehalose ($C_{12}H_{14}O_3(OH)_8 . 2\,H_2O$).

Der Zucker wurde durch Extraktion von getrocknetem Mutterkorn und getrockneten aus Russland stammenden Steinpilzen[1]) mit 90%igem Alkohol gewonnen und bis zur Konstanz des Drehwertes umkristallisiert.

Die Lösungen von Trehalose in Schweizers Reagens zeichnen sich durch sehr hohe Drehwerte aus. Es musste also besonders auf Konstanz der Lichtwellenlänge geachtet werden. Der an sich hohe Drehwert in Wasser[2]) $[\alpha]_D^{17} = +196{\cdot}5^\circ$ ist bei blauem Licht schon doppelt so gross als bei gelbem: $[\alpha]_{435{\cdot}8}^{19} = +393^\circ$ (in Natronlauge-Ammoniaklösung); die mit Kupferhydroxyd gesättigte Lösung dreht mehr als zweimal soviel wie die kupferfreie, so dass sich für eine Lösung mit 2·5 Trehalose, 15 Kupferhydroxyd, 20 Natronlauge und 1000 Ammoniak für die wasserfreie Trehalose errechnete: $[\alpha]_{435{\cdot}8}^{19} = +800^\circ$. (Für Zellulose, die bisher die höchsten Drehwerte ergab, würde sich unter gleichen Umständen ein noch höherer Wert errechnen, nämlich $[\alpha]_{435{\cdot}8}^{19} = -1080^\circ$.)

Der Einfluss der Natronlauge wurde an einer Lösung mit 4 Trehalose und 8 Kupferhydroxyd untersucht: Der Verlauf der Reihe ist analog dem Beispiel der Acetonglukose mit dem Unterschied, dass das Drehwertsmaximum erst bei 20 *NaOH* beginnt und bis 40 reicht, während es bei Acetonglukose zwischen 5 und 15 *NaOH* lag.

NaOH	$+\alpha^{17}$
0	2·24
5	2·425
10	2·505
20	2·53
30	2·535
40	2·535
50	2·52
100	2·46
200	2·365

1) Das gepulverte „secale cornutum“ von Kahlbaum und die gewöhnlichen, in Lebensmittelgeschäften käuflichen getrockneten Pilze lieferten keine Trehalose. Wir sind Herrn Prof. Neuberg für die Überlassung von trehalosehaltigem Pilzmaterial und Impfkristallen zu Dank verpflichtet.

2) Auf die wasserfreie Substanz bezogen; für das Dihydrat wurde gefunden $[\alpha]_D^{17} = \frac{+33{\cdot}63 \cdot 100}{2 \cdot \frac{1{\cdot}891 \cdot 100}{20}} = +177{\cdot}8^\circ$. Nach Schukow (C. 1900, II, 948) gilt für das Anhydrid $[\alpha]_D^{20} = +197{\cdot}1^\circ$.

Um die Einheitlichkeit der Versuche zu wahren, wurde auch für die Trehalose-Messungsreihen der *NaOH*-Gehalt von 20 beibehalten; nur einige Werte wurden zum Vergleich bei einem Gehalt von 40 *NaOH* bestimmt.

Cu	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$+ \alpha^{20}$
8	1	1·375
6	2	2·655
5	2·5	3·145
4	3	3·365
3	3·5	3·4375
2	4	3·435
1	4·5	3·3925
0	5	3·355

Die Äquivalenzprobe lieferte, wie bei dem Eigendrehwert des Zuckers zu erwarten war, kein ganz eindeutiges Ergebnis. Immerhin ist aus dem Verlauf der Reihe (vgl. Fig. 7) wohl mit Sicherheit zu

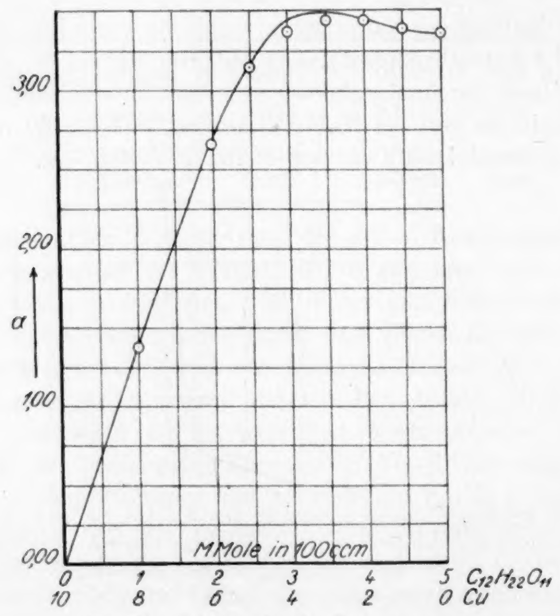


Fig. 7. Trehalose-Kupfer-Äquivalenzprobe.

entnehmen, dass nur eine einzige Komplexverbindung in Frage kommt, und dass jedenfalls nicht mehr als 2 Kupferatome auf ein Molekül Trehalose in der Komplexverbindung enthalten sind.

Messungsreihen mit variablem Kupfergehalt bei konstantem Zuckergehalt und die Gegenreihe mit konstantem Kupfergehalt (vgl. nachfolgende Tabelle und Fig. 8) wurden unter der vorläufigen Annahme einer

Cu	2·5 $C_{12}H_{22}O_{11}$		5 *Cu*	
	$+\alpha^{19}$	$+\alpha^{20}$ [1]	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$+\alpha^{20}$
0	1·68	1·695	0·5	0·68
1	2·055		1	1·335
2	2·395		1·5	1·975
3	2·70	2·685	2	2·605
4	2·96		2·5	3·16
5	3·15		3	3·615
6	3·265	3·265	3·75	4·23
7·5	3·35		5	5·18
10	3·41		7·5	6·88
15	3·42	3·39		

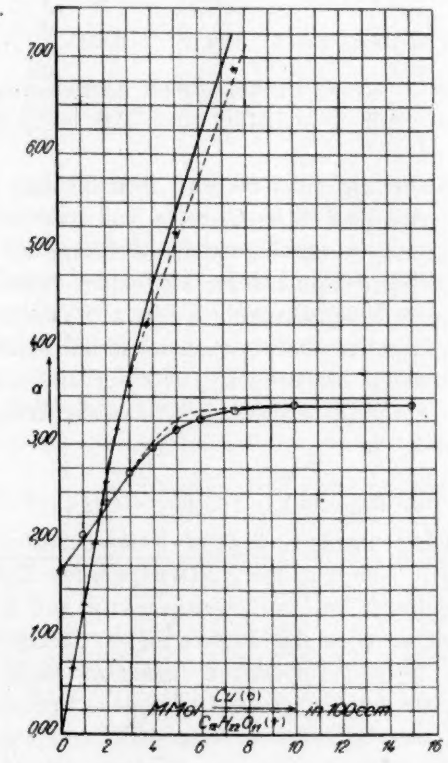


Fig. 8. Drehwertsreihen von Trehalose in Schweizers Reagens.

[1]) Bei 40 *NaOH*.

Äquivalenz 1 Trehalose : 2 *Cu* angelegt; d. h. es wurde bei 2·5 $C_{12}H_{22}O_{11}$ der Kupfergehalt und andererseits bei 5 *Cu* der Zuckergehalt variiert.

Die Rechenproben geben nun ein anderes Ergebnis für die Äquivalenz, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

Reaktionsverhältnis	$+k$	K	$a_{ber.}$
$2\,Cu + 1\,C_{12}H_{22}O_{11} = 1$ Komplex	0·7310	$3{\cdot}37 \cdot 10^{-3}$	4·74 statt 6·00
$4\,Cu + 2\,C_{12}H_{22}O_{11} = 1$ Komplex	0·3655	$3{\cdot}32 \cdot 10^{-5}$	4·72
$1\,Cu + 1\,\frac{C_{12}H_{22}O_{11}}{2} = 1$ Komplex	1·457	0·0624	5·12
$3\,Cu + 2\,C_{12}H_{22}O_{11} = 1$ Komplex	0·3635	0·8565	5·89
$3\,Cu + 4\,\frac{C_{12}H_{22}O_{11}}{2} = 1$ Komplex	0·3493	40·74	7·63
$4\,Cu + 3\,C_{12}H_{22}O_{11} = 1$ Komplex	0·2410	3·545	6·36
$2\,Cu + 3\,\frac{C_{12}H_{22}O_{11}}{2} = 1$ Komplex	0·4520	29·96	8·45
$5\,Cu + 3\,C_{12}H_{22}O_{11} = 1$ Komplex	0·2432	0·1345	5·01

Als Grundwerte für die Rechenproben dienten aus der Reihe mit wechselndem *Cu*-Gehalt $a_1 = 15{\cdot}00$; $a_2 = 3{\cdot}00$; $\alpha_1 = 3{\cdot}42$; $\alpha_2 = 2{\cdot}70$ und $\alpha_0 = R \cdot b = 1{\cdot}68$.

Die beste Annäherung mit 5·89 statt 6·00 für $a_{ber.}$ liefert die Voraussetzung der Äquivalenz $2\,C_{12}H_{22}O_{11} : 3\,Cu$ und zwar mit dem richtigen Molekulargewicht des Zuckers, während die Rechnung mit dem zu kleinen Molgewicht auch bei Annahme anderer Äquivalenz zu schlechterer Übereinstimmung mit dem Messungsergebnis führt. Die unter Voraussetzung des als richtig erkannten Umsatzschemas resultierenden Konstanten dienten zur Berechnung der ausgezogenen Kurven in Fig. 8 und der Äquivalenzkurve in Fig. 7, wo ebenfalls eine befriedigende Übereinstimmung erreicht wird.

4. Rohrzucker ($C_{12}H_{14}O_3(OH)_8$).

Dass Rohrzucker alkalische Kupfer-Komplexverbindungen liefert, war schon bekannt, ehe man die Schweizersche Zelluloselösung in analogem Sinne gedeutet hatte. H. Grossmann und A. Loeb[1]) haben in einer Untersuchung über das Drehvermögen farbiger Lösungen für eine Reihe von Polyoxyverbindungen, darunter auch Rohrzucker in Alkalilauge bei Zusatz von Kupfersulfat erhebliche Drehwertsänderungen und anormale Drehwertsdispersion festgestellt, und damit die Kupfer-Komplexbildung in alkalischer Lösung polarimetrisch nachgewiesen.

[1]) Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuckerindustrie **56**, 1024 (1906); **58**, 994 (1908).

Die vergleichende polarimetrische Untersuchung von Rohrzucker und Zellulose in ammoniakalischer Kupferlösung[1]) hat später zur Aufklärung der Zelluloselösung wesentlich beigetragen. Jetzt soll der Rohrzucker auch für das quantitative Auswertungsverfahren als stützendes Beispiel dienen.

Trotz gleicher Molekülgrösse und Hydroxylgruppenanzahl verhält sich Rohrzucker in Kupferoxydammoniaklösung ganz anders als Trehalose. Das zeigt schon die Drehwertsbeeinflussung durch Natronlauge,

$NaOH$	$5\ Cu$ / $5\ C_{12}H_{22}O_{11}$	$3^1/_3\ Cu$ / $6^2/_3\ C_{12}H_{22}O_{11}$
	α^{24}	α^{23}
0	+ 0·03	+ 0·073
2·5	− 0·14	+ 0·54
5	− 0·35	+ 0·46
10	+ 0·03	+ 0·50
50	+ 0·57	+ 0·94
100	+ 1·08	+ 1·31
150	+ 1·29	+ 1·46
200	+ 1·40	+ 1·56
270	+ 1·41	+ 1·57

die bereits bei ganz kleinen Mengen ein spitz zulaufendes Drehwertsminimum hervorbringt (vgl. obenstehende Tabelle).

Kupfer-Kohlenhydrat-Äquivalenzproben wurden durchgeführt ohne Natronlauge, ferner bei einem Gehalt von 20 und 200 $NaOH$. Ausserdem wurde eine Reihe gemessen, bei der in Abwesenheit von Alkali statt Ammoniak Äthylendiamin in einer Konzentration von 125 Millimolen zur Verwendung kam. Die Drehwerte sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben (vgl. dazu auch die zugehörige Fig. 9).

Cu	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$NaOH$ 0	$NaOH$ 20	$NaOH$ 200	$C_2H_4(NH_2)_2$ 125
		$+\alpha^{23}$	$+\alpha^{23}$	$+\alpha^{23}$	$+\alpha^{17}$
9	1	0·11	0·29	0·38	0·15
8	2	0·115	0·44	0·73	0·32
7	3	− 0·08	0·45	1·03	0·52
6	4	− 0·17	0·33	1·27	0·71
5	5	0·00	0·26	1·41	0·995
4	6	0·335	0·375	1·50	1·25
3	7	0·815	0·74	1·59	1·50
2	8	1·305	1·14	1·68	1·73
1	9	1·775	1·55	1·765	1·975
0	10	2·23	2·025	1·865	2·20

[1]) K. Hess und E. Messmer, Ber. **54**, 838 (1921).

Die ohne Alkali und die bei einem geringen Alkaligehalt durchgeführten Reihen lassen durch den deutlich erkennbaren Wendepunkt auf die Bildung von 2 Komplexverbindungen schliessen. Die eine negativ drehende, kupferärmere Verbindung[1]) tritt mit steigendem Natronlaugegehalt zurück und ist bei der Reihe mit 200 $NaOH$ nicht mehr nachweisbar. Bei diesem hohen Alkaligehalt kann bei dem

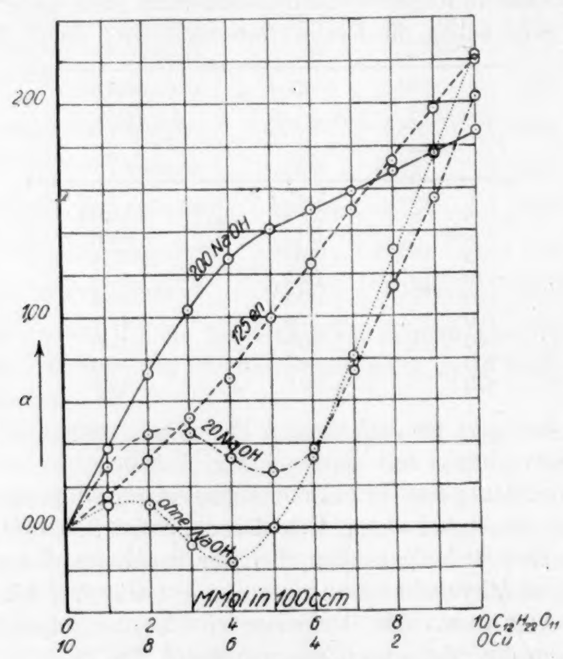


Fig. 9. Rohrzucker-Kupfer-Äquivalenzproben.

ziemlich vollkommenen Umsatz aus dem Maximum der Drehwertsbeeinflussung bei 6 Cu auf die Äquivalenz 2 $C_{12}H_{22}O_{11}$: 3 Cu geschlossen werden.

Das Verhalten des Rohrzuckers ist ganz eigentümlich, wenn man

[1]) Diese stark negativ drehende Verbindung enthält höchstwahrscheinlich, ebenso wie die positiv drehende, kupferreichere, das Kupfer im Anion. Denn erstens ist bei einem $NaOH$-Gehalt von 20 in solchen Kupfer-Kohlenhydratlösungen kein Kupfer mehr als Kationenbestandteil nachweisbar, und zweitens gibt es unter den zahlreichen bisher untersuchten nichtkomplexen Saccharaten keines, das mehr als 25 % vom Drehvermögen des freien Rohrzuckers abweicht. (Vgl. E. O. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, S. 1332 [1904].)

die Kupfer-Komplexbildung der Weinsäure in alkalischer Lösung[1]) gegenübergestellt. Weinsäure gibt z. B. Verbindungen vom Typus $Na_2[CuC_4H_2O_6] . 2 H_2O$; bei höherem Natronlaugegehalt bilden sich Verbindungen, in denen Natrium die alkoholischen Hydroxylgruppen besetzt, wie $Na_4[CuC_8H_2Na_2O_{12}] . 13 H_2O$. Wenn also hier Natrium selbst alkoholische Hydroxylgruppen, die sonst Kupfer-Komplexhaftstellen sind, besetzen kann, so ist schwer verständlich, dass durch Steigerung des Natronlaugegehaltes beim Rohrzucker eine kupferreichere Verbindung entsteht, während man eher Verdrängung von Kupfer erwarten könnte. Eine Erklärung ist vielleicht dadurch gegeben, dass Rohrzucker in Natronlauge allein nur eine Mononatriumverbindung gibt[2]). Nimmt man nämlich an, dass die Aufnahme von 1 Atom Natrium die Aufnahme von nur 1 Atom Kupfer zur Komplexbildung gestattet, und dass zur weiteren Aufnahme von Kupfer erst die primäre Komplexverbindung selbst mehr Natrium aufnehmen muss, dann kann man verstehen, dass zur Bildung der kupferreicheren Verbindung besonders bei Kupferunterschuss eine höhere Natronlaugenkonzentration Voraussetzung wird. Unter dieser Annahme kann man sich als Äquivalenzverhältnis der kupferärmeren Verbindung etwa $1 Na : 1 C_{12}H_{22}O_{11} : 1 Cu$ denken, während die kupferreichere Verbindung $3 Cu$ auf $2 C_{12}H_{22}O_{11}$ enthält.

Die Äquivalenzprobe in Gegenwart von Äthylendiamin wurde in dem Gedanken durchgeführt, dass man in dieser Base die Wirkung eines höheren Alkaligehaltes mit den Eigenschaften des Ammoniaks vereinigen könnte. Die Drehwertskurve weicht jedoch nur wenig von einer Geraden ab, so dass man *nicht* auf die Bildung eines Kupfer-Zucker-Komplexes schliessen kann. Wahrscheinlich ist bei dem relativ hohen Überschuss an Äthylendiamin (125 $C_2H_4(NH_2)_2$ auf maximal 10 Cu) das Kupfer vollkommen als komplexe Di-*en*-Base festgelegt, da ja bekanntlich die katione Komplexbindung von Äthylendiamin viel fester als diejenige von Ammoniak ist[3]).

Die weitere Untersuchung des Rohrzuckers in Schweizers

---

[2]) F. Bullnheimer und E. Seitz, Ber. **32**, 2247 (1899); **33**, 817 (1900); vgl. auch die Darstellung von F. G. Donnan in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie, II, 1, S. 548 ff. (1908).

[1]) Dubrunfaut [Compt. rend. **33**, 500 (1851)] konnte aus Drehwertsmessungen schliessen, dass Rohrzucker schon in verdünnter Lösung sich quantitativ mit einem Molekül $NaOH$ umsetzt, dass aber alkalireichere Verbindungen nicht gebildet werden, vgl. Lippmann, loc. cit. S. 1182 und 1322.

[2]) W. Traube, Ber. **44**, 3319 (1911).

Reagens musste nach den bisherigen Ergebnissen in Gegenwart von mindestens 200 $NaOH$ erfolgen, da nur bei diesem hohen Alkaligehalt der störende Einfluss einer zweiten Kupferverbindung als beseitigt gelten kann.

Die Lösungen von Rohrzucker in Kupferoxydammoniak in Gegenwart von 200 $NaOH$ sind weniger haltbar als die früher untersuchten Lösungen von Polyoxyverbindungen, und der Temperatureinfluss auf das Drehvermögen ist grösser. Eine Lösung mit 6·21 $C_{12}H_{22}O_{11}$, 12 Cu, 200 $NaOH$ und 1000 NH_3 drehte sofort nach Herstellung der Mischung 2·10°, nach 4 Tagen 2·04°, nach 10 Tagen nur noch 1·94°, und war nach 20 Tagen unter Abscheiden eines gelben Niederschlages zersetzt. Die Lösungen wurden immer unmittelbar nach Herstellung der Mischung gemessen. Im Verlaufe von mehreren Stunden nach der Mischung kann man eine Änderung des Drehwertes nicht nachweisen.

Den Temperatureinfluss gibt folgende Messungsreihe wieder, die an einer Lösung von 5 Rohrzucker, 5 Cu, 200 $NaOH$ und 1000 NH_3 ausgeführt wurde.

Temperatur:	7°	8°	9·5°	12°	15°	17°	23°
Drehwert:	+ 1·66	1·625	1·595	1·54	1·50	1·465	1·38°

Die durch Temperaturerhöhung bewirkte Drehwertsänderung ist reversibel.

Die Messungsreihen bei konstantem Gehalt der einen Komponente sind in der folgenden Tabelle (vgl. auch die zugehörige Fig. 10) zusammengestellt.

5 $C_{12}H_{22}O_{11}$		5 Cu	
Cu	$+\alpha^{23}$	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$+\alpha^{19}$
0	(0·96)	1·5	0·55
2	1·13	3	0·95
3	1·225	3·9	1·17
4	1·315	4·8	1·40
5	1·40	5·4	1·515
6	1·485	6·0	1·64
7	1·55	7·2	1·865
8	1·59	8·4	2·09
10	1·63	9·6	2·29
12	1·64	12	2·71

Mit den Daten $a_1 = 12{\cdot}00$; $a_2 = 2{\cdot}000$; $\alpha_1 = 1{\cdot}64$; $\alpha_2 = 1{\cdot}13$; $\alpha_0 = Rb = 0{\cdot}81$ war das Ergebnis der Rechenproben:

Reaktionsverhältnis	$+k$	K	$a_{\text{ber.}}$
$3\,Cu + 2\,C_{12}H_{22}O_{11} = 1$ Komplex	1·519	0·0645	7·12 statt 7·00
$3\,Cu + 4\,\frac{C_{12}H_{22}O_{11}}{2} = 1$ Komplex	1·414	560·3	8·14
$2\,Cu + 1\,C_{12}H_{22}O_{11} = 1$ Komplex	keine reellen Werte		
$1\,Cu + 1\,\frac{C_{12}H_{22}O_{11}}{2} = 1$ Komplex	„ „ „		

Die Beziehung, die mit $a_{\text{ber.}} = 7{\cdot}12$ statt 7·00 eine recht gute Übereinstimmung gab, wurde als Grundlage für die weitere Auswertung benutzt. Ihr entsprechen die ausgezogenen Kurven in Fig. 10. Die Rechnung mit dem halben Molgewicht lieferte die gestrichelten Kurven in der Figur und entspricht, wie schon nach der Rechenprobe zu erwarten war, den Messungen nicht so gut wie die erste Auswertung. Dadurch wird auch am Beispiel des Rohrzuckers die Eindeutigkeit des Auswertungsverfahrens bestätigt, obschon hier die Analogie mit der Zelluloseuntersuchung durch den geänderten Alkaligehalt geringer ist und damit die Beweiskraft der Rohrzuckeruntersuchung nicht ganz dieselbe ist wie die der anderen Beispiele.

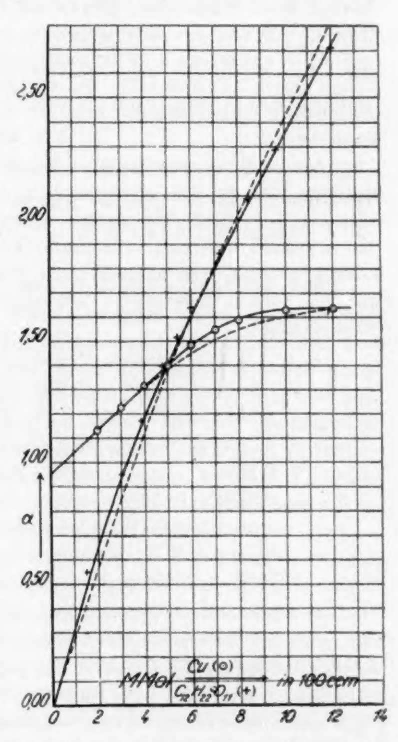


Fig. 10. Drehwertsreihen von Rohrzucker in Schweizers Reagens.

Das spitz zulaufende Drehwertsminimum, das bei der Untersuchung des Natronlaugeeinflusses auf den Drehwert der Rohrzuckerlösungen in Schweizers Reagens bei geringem Alkaligehalt beobachtet worden war, liess auf quantitative Bildung der negativ drehenden kupferarmen Komplexverbindung schliessen. Es schien deshalb nicht aussichtslos, eine Rohrzucker-Kupfer-Komplexverbindung durch Abscheidung in festem Zustand zu isolieren, zumal ähnliche Verbindungen von Weinsäure und Glycerin schon bekannt sind[1]. In Anlehnung an die Versuche von W. Traube[2], dem die Abscheidung

[1] F. Bullenheimer und E. Seitz, Ber. **31**, 1454 (1898); **32**, 2351 (1899).
[2] Ber. **55**, 1899 (1922).

einer kristallisierten Glycerinverbindung $[Cu\,en_2][(OCH_2 . CHOH . CH_2O)_2Cu]$ gelungen war, wurde unter Anwendung von Äthylendiamin die Darstellung von komplexen Saccharaten versucht. Es gelang nicht bei geringem Diamingehalt irgendwelche festen Verbindungen aus Rohrzuckerlösungen mit Kupferhydroxyd zu erhalten, da Eindunsten von solchen Lösungen im Vakuum oder Alkoholfällung nur Sirupe lieferte. Erst bei Überschuss von Diamin konnte eine Isolierung von Kristallen erreicht werden, die aber wahrscheinlich als Saccharat mit nicht komplexem Anion aufzufassen sind.

Eine innige Mischung von 20 Millimolen Kupferhydroxyd und 10 Millimolen feingepulvertem Rohrzucker wurde mit 175 Millimolen Äthyendiaminhydratlösung gut verrührt. Das Gemisch, das dabei bald unter schwacher Wärmeentwicklung dünnflüssig geworden war, wurde luftdicht verschlossen im Eisschrank aufbewahrt. Nach zwei Tagen schieden sich nadelförmige Kriställchen ab, die durch allmählichen Zusatz von Alkohol und wenig Äther sich schnell vermehrten. Unter dem Mikroskop wurde festgestellt, dass nur eine Kristallsorte vorlag. Die Fällung wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Das trockne Präparat ist ein violettes Kristallpulver, das hygroskopisch, leicht wasserlöslich und in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Es zersetzt sich bei 80° unter Bildung von Kupferoxydul.

Zur Analyse wurde in einer Probe Kupfer in schwefelsaurer Lösung elektrolytisch bestimmt, und der Rohrzuckergehalt in einer besonderen gleichzeitig entnommenen Probe nach Ost[1]) ermittelt: Der Zucker wurde ohne Entfernen des Kupfers nach Soxhlet[2]) mit Salzsäure invertiert, die neutralisierte Invertzuckerlösung mit frischer Ostscher Lösung gekocht, das abgeschiedene Kupferoxydul durch Glühen in Oxyd verwandelt und als solches gewogen[3]). Äthylendiamin wurde mit $^1/_5$ norm. Salzsäure titriert (Methylorange).

I. 1. 0·3770 g Substanz : 0·0554 g Cu; 14·7% Cu.
   2. 0·4546 g „ : 0·0267 g CuO; 52·7% Saccharose. Äquivalenz: 0·231 Cu : 0·154 $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder 3 Cu : 2 $C_{12}H_{22}O_{11}$.

II. 1. 0·1237 g Substanz : 0·0150 g Cu; 12·3% Cu.
   2. 0·5204 g „ : 0·0217 g CuO; 42·3% Saccharose.
   3. 0·3482 g Substanz verbrauchten 20·7 cm³ $^1/_5$ norm. HCl. 12·3% Cu entsprechen in 0·3482 g Substanz 6·75 cm³ $^1/_5$ norm. HCl; 20·7 — 6·75 = 13·9 5 cm³ $^1/_5$ norm. HCl; das entspricht 24·1% Äthylendiamin. Äquivalenz: 0·195 Cu : 0·401 en : 0·124 $C_{12}H_{22}O_{11}$ = 3·12 Cu : 6·46 en : 2·00 $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Es ergibt sich zwar in der Verbindung das gleiche Verhältnis von Kupfer zu Zucker, wie es in der Äquivalenzprobe in Ammoniak bei Gegenwart von 200 $NaOH$ gefunden wurde. Da jedoch das Präparat mit grossem Überschuss an Äthylendiamin hergestellt wurde, also unter den Bedingungen der Äquivalenzprobe in Äthylendiaminlösung (vgl. Fig. 9, gestrichelte Linie), wo keine Anionenkomplexbildung nachzuweisen ist, kann man das Präparat als normales Saccharat mit komplexem Kation formulieren: $[Cu\,en_2]_3[C_{12}H_{19}O_{11}]_2$. Ein analoges Calciumsaccharat 3 CaO . 2 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist in der älteren Literatur beschrieben[4]).

---

[1]) Chem.-Ztg. **19**, 1784 (1895).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **21**, 228 (1880).

[3]) Durch Blindversuche war festgestellt worden, dass die Methode auch bei kupferhydroxydhaltigem Rohrzucker brauchbare Werte liefert.

[4]) Vgl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, S. 1332 (1904).

Untersuchungen an Zelluloselösungen.

Die Berechtigung der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes.

Die mitgeteilten Untersuchungen haben gezeigt, dass man bei den „echt“ wasserlöslichen Polyoxyverbindungen auf Grund des Massenwirkungsgesetzes polarimetrisch die Molekülgrösse bestimmen kann. Damit ist die unter den gleichen Vorraussetzungen bei Zellulose vorgenommene Auswertung gerechtfertigt. Die Lösungen von Zellulose in Schweizers Reagens werden jedoch allgemein als kolloide Lösungen angesehen[1]) und man muss fragen, ob die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes, dessen prinzipielle Gültigkeit seiner Ableitung nach in der von uns gebrauchten Form auf homogene Systeme beschränkt ist, bei Zelluloselösungen erlaubt ist. Zur Diskussion dieser Frage, die wegen ihrer Bedeutung für die Molekülgrösse der Zellulose auf die Anregung von E. Baur[2]) durch K. Hess und E. Messmer[3]) ausführlich behandelt wurde, ist noch folgendes zu sagen:

Eine Auswertung nach einer damals diskutierten Verteilungsbeziehung verspricht von vornherein wenig Erfolg, da der Drehwert zwar als Mass einer chemischen Reaktion, aber ohne besondere Vor-

[1]) E. Grimaux [Compt. rend. **98**, 1434 (1884)] hat Schweizersche Zelluloselösungen in porösen Gefässen, die aussen von Wasser umgeben waren, dialysiert und beobachtet, dass die Innenlösung durch Verarmung an Ammoniak gelatinierte. Auf dem gleichen Wege will Grimaux gezeigt haben, dass schon Kupferoxydammoniak allein ein Kolloid enthält, da Kupfer sich auch aus zellulosefreier Schweizer-Lösung nur teilweise herausdialysieren liess, während eine Lösung mit typisch kolloiden Eigenschaften zurückblieb. Die Versuche von Grimaux beweisen indessen nur, dass man die untersuchten Lösungen durch Ammoniakverarmung kolloid machen kann. Da weder Zellulose, noch Kupferhydroxyd im Aussenwasser löslich sind, müssen sich diese Stoffe an der Zellwand abscheiden, und die Innenlösung wird infolge Ammoniakverarmung übersättigt. — Durch Dialyse oder Ultrafiltration ist der kolloide Charakter der Schweizer-Lösungen überhaupt schwer nachzuweisen, da die üblichen organischen Membrane von den Lösungen zerstört werden. Analog den Kollodiumhäutchen angefertigte Äthylzellulosemembrane waren wohl widerstandsfähig, aber schon zu wenig porös, um Alkali durchzulassen, und die gewöhnlichen Tonzellen lassen sowohl Kupfer als auch Zellulose durch, falls die Aussenflüssigkeit Natronlauge-Ammoniak enthält. Als eine brauchbare „feste“ Membran erwies sich die Schale von Hühnereiern, die für Kupfer, nicht aber für Zellulose durchlässig ist. Eine Untersuchung hierüber ist im Laboratorium von Prof. Hess im Gange. — Für Schweizer-Lösungen haben neuerdings R. O. Herzog und W. Krüger [Kolloidzeitschr. **39**, 250 (1926)] aus Diffusionsversuchen die Teilchengrösse zu nur 5 $m\mu$ gefunden (Teilchendurchmesser), die von der Vorgeschichte der verwendeten Zellulose weitgehend unabhängig war.

[2]) Kolloidzeitschr. **36**, 257 (1925).

[3]) Kolloidzeitschr. **36**, 261 (1925); vgl. auch K. Hess, E. Messmer u. N. Ljubitsch, Ann. d. Chemie **444**, 325 (1925).

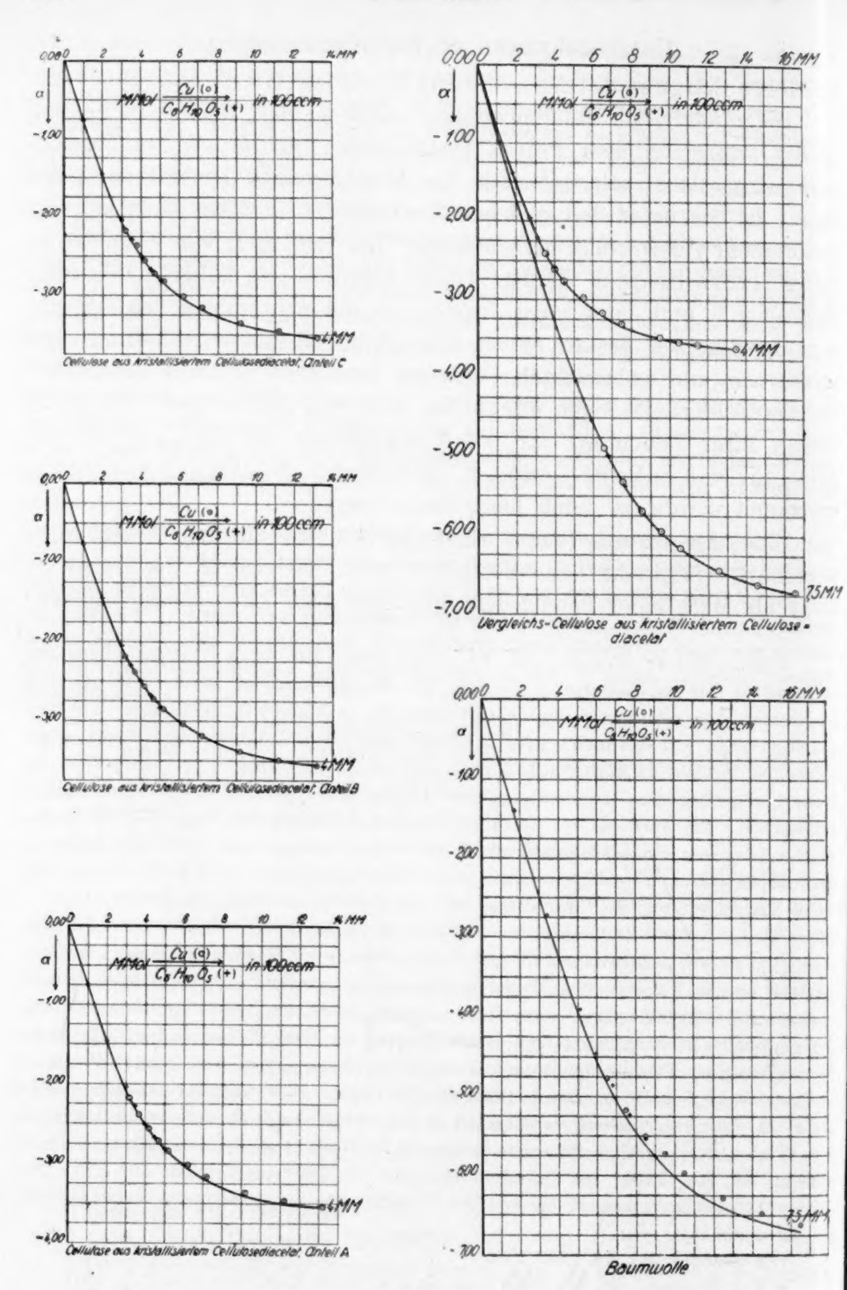


Fig. 11. Drehwertsreihen von Zellulosepräparaten verschiedener Herkunft.

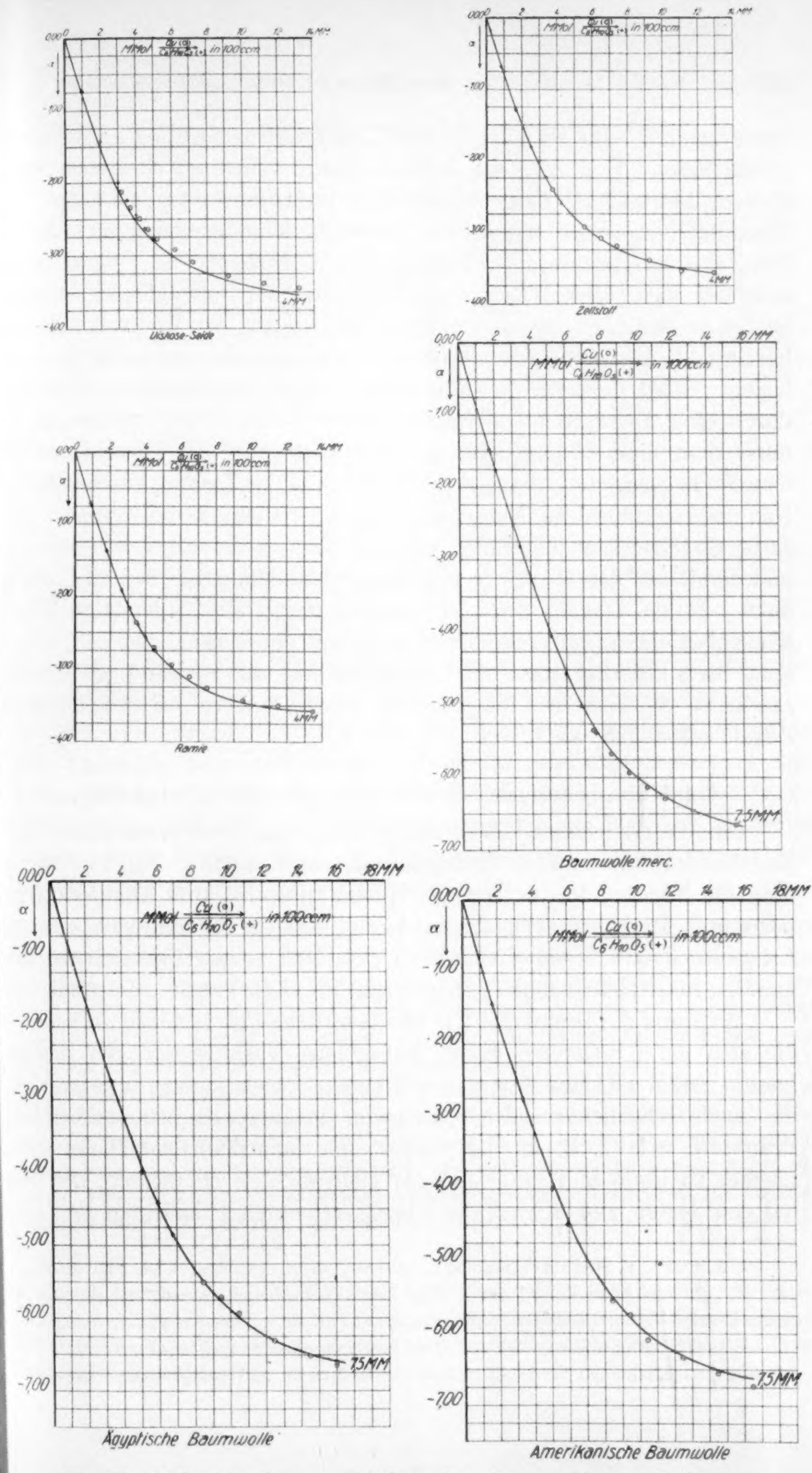


Fig. 11. Drehwertsreihen von Zellulosepräparaten verschiedener Herkunft.

aussetzungen nicht als Mass für eine Adsorption von Kupfer an Zellulose gelten kann. Will man die Zelluloselösung unbedingt als heterogenes System betrachten, dann muss man verlangen, dass entweder die Gesamtzellulose oder mindestens der nicht komplex gebundene Anteil der Zellulose gleichsam als Bodenkörper aufzufassen ist. Dann muss aber der Satz gelten, dass die „aktive Masse“ der Bodenkörper konstant ist. Diese Bedingung ist aber nicht erfüllt, wie aus den Drehwertskurven hervorgeht, die Drehwerte müssten in diesem Falle auf einer Geraden liegen. Wird indessen die Abweichung von der geradlinigen Funktion durch eine Adsorption von Kupfer an den Bodenkörper verursacht, so muss man eine Abhängigkeit der Drehwerte von der adsorbierenden Oberfläche erwarten, die mit der Dispersion im Zusammenhang steht. Nun haben zahlreiche Messungsreihen an Schweizer-Lösungen von ganz verschiedener Viskosität gezeigt, dass diese auf den Drehwert und somit auf das Mass der Kupferkomplexbildung gar keinen Einfluss hat[1]. Es ist deshalb nicht einzusehen, wieso man irgendeine Oberflächenbeziehung zur rechnerischen Auswertung heranziehen soll, wenn man berücksichtigt, dass die Viskosität bis vor kurzem das einzige sichere Merkmal des heterogenen Charakters von Schweizers Zelluloselösungen war[2].

Unabhängigkeit des Drehwertes von der Zähigkeit[3].

Eine vergleichende Zusammenstellung der Drehwertsreihen von Zellulosepräparaten verschiedenster Herkunft enthält Fig. 11. Setzt man die Summe der auf gleiche Konzentrationen und Temperaturen bezogenen Drehwertsreihe der aus kristallisiertem Diacetat gewonnenen Zellulose, sowie deren Viskosität gleich 100, so ergeben sich für die anderen Präparate folgende Vergleichszahlen (siehe Tabelle nächste Seite).

Während die Drehwerte nur unwesentliche Unterschiede aufweisen, die sich ohne Bedenken durch geringfügige Verunreinigungen deuten lassen, sind die Zähigkeitswerte sehr hohen Schwankungen unterworfen, die noch erheblicher wären, wenn es gelänge, die schwerlöslichen Präparate, wie z. B. die ägyptische und amerikanische Baumwolle, rascher zu lösen und innerhalb der gleichen Zeit zu messen, wie dies bei den ersten vier schnell in Lösung gehenden Präparaten der Fall

---

[1]) K. Hess, E. Messmer und N. Ljubitsch, Ann. d. Chemie **444**, 325 (1925).

[2]) Vgl. auch Anmerkung 1 auf S. 369; Tyndallphänomene können auch durch sonst unwesentliche Verunreinigungen bedingt sein.

[3]) Die Messungsreihen sind früheren Arbeiten entnommen, ebenso die hier mitgeteilten (umgerechneten) Vergleichszahlen für Drehwerte und Zähigkeiten.

Präparat	Relativer Drehwert	Relative Zähigkeit
Zellulose aus kristallisiertem Diacetat regeneriert	100·00	100
Zellulose aus Fraktion A des kristallisierten Diacetates . .	98·77	86
Zellulose aus Fraktion B des kristallisierten Diacetates . .	99·31	123
Zellulose aus Fraktion C des kristallisierten Diacetates . .	98·53	128
Baumwolle	97·92	122
Mercerisierte Baumwolle . . .	101·11	134
Ägyptische Baumwolle	99·95	290
Amerikanische Baumwolle . .	100·9	297
Ramie	98·96	217
Zellstoff	99·92	185
Viskoseseide	97·43	205

war. *Bei praktisch identischen Drehwerten treten also grosse Zähigkeitsunterschiede auf; die Drehwerte sind von der Zähigkeit unabhängig.*

Für die Art der Auswertung der Zellulosemessungsreihen muss die Tatsache entscheidend sein, dass das Gleichgewicht in den Lösungen bei gegebener Temperatur einwandfrei nur von der Konzentration abhängt, im Zusammenhang mit der klar und eindeutig erkennbaren Stöchiometrie der Komplexbildung. Daher kommt nur das Massenwirkungsgesetz in Betracht.

Der Nachweis der Berechtigung der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Zellulose-Kupferlösungen erinnert an die Befunde von L. Michaelis, der schon vor 14 Jahren das Massenwirkungsgesetz bei Enzymreaktionen angewandt hat. Man kann die von Michaelis am Beispiel der Invertase gebrachten Überlegungen[1]) im wesentlichen wörtlich auf das Beispiel der Zellulose beziehen: „Als wesentliche Eigenschaft einer kolloiden Lösung gilt der unvollkommene Dispersionszustand des gelösten Stoffes. Als kleinste Elemente eines kolloidgelösten Stoffes nimmt man nicht seine einzelnen Moleküle, sondern Molekülaggregate an. Dies trifft z. B. für ein Kolloid wie Mastixsol zu. . . . Hier ist auch sicher die aktive Masse nicht der wahren Masse, sondern eher der Oberfläche proportional, und das Massenwirkungsgesetz darf nicht angewendet werden, d. h. nicht in der Form, dass man wie gewöhnlich die Konzentration als Massstab für die aktiven Massen benutzt. . . . Nun zeigt aber doch der Absorptionsversuch mit Eisenoxyd, dass eine

[1]) L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **115**, 269 ff. (1921). — Es handelt sich bei den Enzymen im allgemeinen um die Anwendung der dynamischen Form der Massenbeziehung, im Falle der Zellulose nur um die statische Form; die zitierten Überlegungen umfassen indessen beide Formen.

Änderung des ‚Dispersionszustandes‘ bei der Invertase überhaupt keinen Einfluss auf ihre Wirkung hat. ... Somit ist es bedeutungslos, von der ‚Oberfläche‘ der Invertase zu sprechen, und die aktive Masse der Invertase ist ihrer Konzentration proportional. ... Wenn aber die aktive Masse eines Stoffes seiner Konzentration proportional ist, so ist — neben der wohl niemals in Zweifel gezogenen Reversibilität des Vorganges — damit die eine Voraussetzung für die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes erfüllt. ... Die zweite Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes ist, dass die einzelnen an der Reaktion beteiligten Stoffe stöchiometrisch eindeutig definierte Molekülarten sind[1].“

Dass übrigens, um auf die Zellulose zurückzukommen, unter bestimmter Voraussetzung die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes in der für „echte“ Lösungen abgeleiteten Form auch für kolloide Systeme gelten kann, so dass die Grösse des reagierenden Moleküls im Kolloidteilchen ebenso zum Ausdruck kommt, wie sonst die Molekülgrösse eines „echt“ gelösten Stoffes, geht aus den Ausführungen von K. F. Herzfeld[2]) hervor. Diese Voraussetzung ist, dass (unter Abwesenheit störender Effekte) die Kolloidteilchen von der echten Lösung völlig durchtränkt sind, und dass die reagierenden Moleküle unregelmässig im System (d. h. auch in den Kolloidteilchen) verteilt sind. Es besteht nicht die geringste Veranlassung, eine solche Voraussetzung für die Schweizerschen Zelluloselösungen auszuschliessen.

Das einzig Auffällige an der Auswertung nach dem Massenwirkungsgesetz ist nur das daraus für Zellulose zu folgernde kleine Molekulargewicht[3]), das die kolloiden Eigenschaften der Lösungen nicht ohne weiteres erklären kann. Vielleicht ist der kolloide Charakter des untersuchten Systems nur durch eine ausserordentliche hohe Hydratation des Zellulosemoleküls bedingt. Es ist aber auch möglich, dass geringe Mengen von Fremdsubstanzen die Hauptträger der kolloiden Eigenschaften sind[4]).

[1]) Diese Voraussetzung stützt Michaelis für seinen Fall durch Prüfung der Dissoziationskonstante auf „Gang“. Michaelis hält seine Auffassung bis in die neueste Zeit aufrecht, vgl. Zeitschr. f. physiol. Chemie **152**, 183 (1926). Ob die von S. G. Hedin gegen die Voraussetzungen von Michaelis gerichteten Einwendungen [vgl. die letzte Mitteilung von Hedin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **154**, 252 (1926)] zu Recht bestehen, soll hier nicht beurteilt werden.

[2]) K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 379 (1926).

[3]) Dieses Molekulargewicht konnte übrigens von K. Hess und Mitarbeitern an kryoskopischen Bestimmungen von reinen kristallisierten Zellulosederivaten weitgehend bestätigt werden.

[4]) Vgl. F. Micheel und W. Reich, Ann. d. Chemie **450**, 59 (1926).

Auswertungsversuch unter Annahme der Molekülgrösse $C_{12}H_{20}O_{10}$ für Zellulose.

Die bisherigen Rechenproben auf Grund des Massenwirkungsgesetzes stützten sich auf Drehwertsmessungen an Lösungen, bei denen der Gehalt des Kohlenhydratanteils konstant gehalten war. Bei den früher[1]) behandelten Beispielen der Zellulose und Acetonglukose wurden ausserdem aus je zwei Messungswerten sowohl in den Reihen, bei denen der Kupfergehalt als auch in denen, bei welchen der Kohlenhydratgehalt konstant war, auf Grund der als richtig angenommenen Beziehung die Konstanten ermittelt und geprüft, ob sie von Messung zu Messung unregelmässig um einen Mittelwert schwankten oder einen „Gang" zeigten.

Der grosse Zeitaufwand, der zur Durchführung solcher Rechnungen vor allem bei komplizierteren Beziehungen nötig ist, lohnt im allgemeinen diese Art der Prüfung nicht für solche Beziehungen, die schon bei den ersten Rechenproben als unzulänglich erkannt waren. Für das Beispiel der Zellulose indessen, wo die Entscheidung der molekularen Struktureinheit von grösster Bedeutung ist, wurden an einer mit besonderer Sorgfalt durchgeführten Messungsreihe[2]) die Drehwerts- und Gleichgewichtskonstanten aus je zwei aufeinanderfolgenden Messungen ausser nach der als richtig angenommenen Beziehung auch nach der Beziehung ermittelt, die sich aus der Molekülgrösse eines Bioseanhydrids herleitet. Wenn auch bei der genaueren Verfolgung des hydrolytischen Abbaues von Zellulose durch K. Hess und seine Mitarbeiter[3]) die primäre Bildung von Cellobiose aus Zellulose heute als ausgeschlossen gelten kann, indem vor allem Molgewichtsbestimmungen an gut charakterisierten Zellulosederivaten in Eisessig eindeutig die Molekülgrösse eines einfachen Glukoseanhydrides für Zellulose zu erkennen gegeben haben, so schien es doch angebracht, die Frage, ob Zellulose in Schweizer-Lösung als Bioseanhydrid reagieren könne, auch hier ausführlicher zu prüfen. Das Ergebnis der Prüfung geht aus der folgenden Tabelle hervor.

---

[1]) Ann. d. Chemie **435**, 7 (1923); **444**, 287 (1925).

[2]) Die Lösungen waren unter Ausschluss von Luft unter Wasserstoff aus einer besonders reinen Zellulose bereitet, die aus einem kristallisierten Diacetat durch Verseifen mit methylalkoholischer Natronlauge gewonnen war. Vgl. Hess und Messmer Kolloidzeitschr. **36**, 261 (1925).

[3]) W. Weltzien und R. Singer, Ann. d. Chemie **443**, 71 (1925); K. Hess und H. Friese, Ann. d. Chemie **450**, 40 (1926).

Cu	$C_6H_{10}O_5$	$-\alpha^{16}$	$1\,C_6H_{10}O_5 + 1\,Cu = 1$ Verb.		$1\,C_{12}H_{20}O_{10} + 2\,Cu = 1$ Verb.	
			$-k$	K	$-k'$	K'
6·565	7·500	4·885	—	—	—	—
7·564	7·500	5·32	0·996	0·979	0·6335	0·081
8·564	7·500	5·68	1·040	0·739	0·5981	0·338
9·563	7·500	5·945	1·035	0·769	0·5767	0·708
10·563	7·500	6·15	1·026	0·821	0·5573	1·330
12·562	7·500	6·44	1·037	0·738	0·5477	1·959
14·561	7·500	6·61	1·050	0·621	0·5442	2·357
16·560	7·500	6·71				
7·5315	0·850	0·74	1·091	0·365	0·5614	1·055
7·528	1·700	1·47	0·978	1·133	0·5464	2·085
7·521	3·400	2·82	1·064	0·614	0·5801	0·722
7·514	5·100	4·04	0·925	1·415	0·5954	0·453
7·5105	5·950	4·545	—	—	0·6267	0·150
7·507	6·800	4·98	0·901	1·610	0·6802	0·002
7·5035	7·650	5·37	1·085	0·549	—	—
7·500	8·500	5·665				
		Mittel	1·019	0·863		

Die Auswertung unter Voraussetzung der einfachen Molekülgrösse $C_6H_{10}O_5$ liefert Werte für die Konstanten, die unregelmässig um einen Mittelwert verstreut liegen, während die Auswertung mit dem doppelten Molekulargewicht $C_{12}H_{20}O_{10}$ für beide Konstanten einen deutlichen Gang erkennen lässt. Hier fällt nämlich der Wert für die Gleichgewichtskonstante K' um so kleiner aus, je mehr eine der Komplexkomponenten im Überschuss ist, wenn der Zellulosegehalt wechselt, und bei konstantem Zellulosegehalt steigt der Wert von K' mit dem Kupfergehalt. Für die Drehwertskonstante k' ist der Gang umgekehrt. Eine Mittelbildung hat in solchem Falle selbstverständlich keinen Sinn.

Mit den Werten $a_1 = 16·56$; $a_2 = 6·565$; $\alpha_1 = -6·71$; $\alpha_2 = -4·885$ und $Rb = 0·1215$ ergaben sich die Konstanten:

Für die Annahme	$-k$	K
$1\,C_6H_{10}O_5 + 1\,Cu = 1$ Verb.	1·0375	0·757
$1\,C_{12}H_{20}O_{10} + 2\,Cu = 1$ Verb.	0·5553	0·544

Die aus den Konstanten der ersten Annahme berechneten Drehwertskurven in Fig. 12 (ausgezogene Kurve) stimmen mit den beobachteten Drehwerten (Kreise und Kreuze) befriedigend überein. Die unter Annahme der doppelten Molekülgrösse für Zellulose errechneten Kurven (in Fig. 12 gestrichelt) weisen in beiden Reihen erhebliche Abweichungen vom Messungsergebnis auf.

Verdünnungsreihen.

Eine Auswertung solcher Reihen, bei denen wie bei der eben besprochenen das Verhältnis von Kupfer und Kohlenhydrat wechselt, nach verschiedenen Massenbeziehungen ist, wie schon bemerkt, infolge der auftretenden Gleichungen höheren Grades recht umständlich. Da

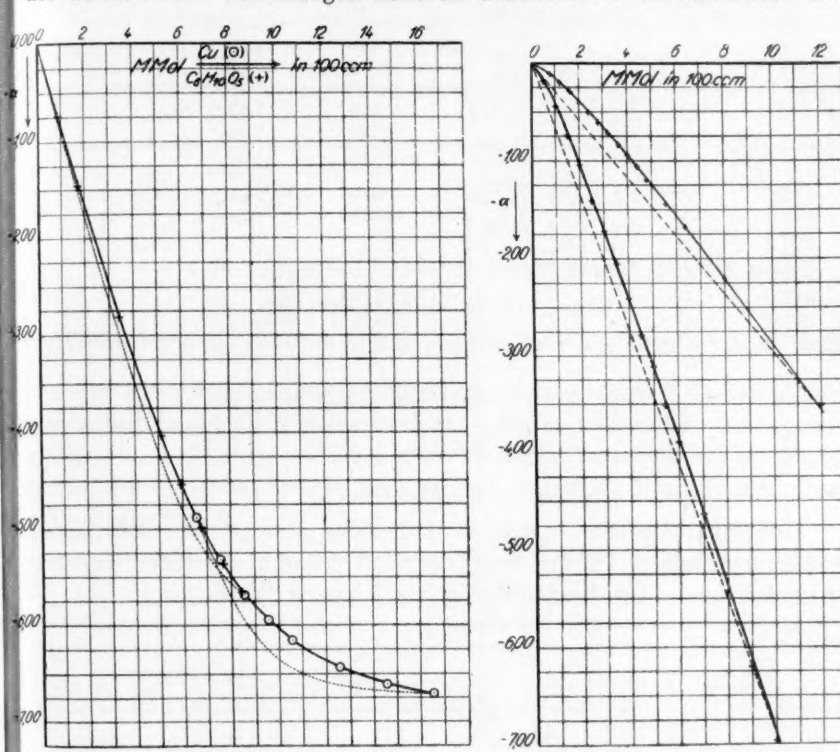


Fig. 12. Drehwertsreihe von Zellulose in Schweizers Reagens.

Fig. 13. Verdünnungsreihen von Acetonglukose und Zellulose in Schweizers Reagens.

für Zellulose wie für Acetonglukose die Molekülgruppenäquivalenz gegenüber Kupfer aus eindeutigen Äquivalenzproben bekannt ist[1]), lag es nahe, die Molekülgrösse des Kupfers und der Zellulose an Äquivalentverdünnungsreihen zu prüfen.

Das Messungsergebnis für Acetonglukose war folgendes (vgl. dazu auch Fig. 13).

---

[1]) K. Hess und E. Messmer, Ann. d. Chemie **435**, 11 und 25 (1923).

a	$-\alpha^{16}$	$-k$	K
12	3·51		
8	2·21	2·628	1·69
6·4	1·68	2·284	1·57
5·6	1·45	3·110	1·63
4·8	1·205	2·572	1·52
4·4	1·07	1·764	1·50
4	0·95	2·440	1·58
3·6	0·85	3·774	1·58
3·2	0·7175	1·518	1·45
2·8	0.62	3·704	1·57
2·4	0·505	2·194	1·44
2	0·405	3.09	1·47
1·6	0·295	1·86	1·39
1·2	0·20	2·498	1·49
0·8	0·105	0·964	1·48

Das Massenwirkungsgesetz für das Reaktionsschema

$$Cu_n + n\, C_9H_{16}O_6 = 1 \text{ Komplex}$$

führt entsprechend den Darlegungen auf S. 378/379 zu der Gleichung:

$$f = \left\{ \begin{array}{l} (a_1\alpha_2 + a_2\alpha_1)\,(\alpha_3 - a_3R)^{\frac{1}{n+1}} \\ -(a_1\alpha_3 - a_3\alpha_1)\,(\alpha_2 - a_2R)^{\frac{1}{n+1}} \\ +(a_2\alpha_3 - a_3\alpha_2)\,(\alpha_1 - a_1R)^{\frac{1}{n+1}} \end{array} \right\} = 0.$$

Die Messungsreihe wurde in drei Teile von je fünf Messungen zerlegt, so dass a_1 der ersten, a_2 der fünften und a_3 der elften Messung entsprach usw. Die Rechnung lieferte folgende Werte für f:

n	a_1; a_2; a_3				
	12; 4·4; 2·4	8; 4; 2	6·4; 3·6; 1·6	5·6; 3·2; 1.2	4·8; 2·8; 0·8
∞	− 1·172	− 0·680	− 0·212	− 0·446	− 0·280
3	—	—	− 0·033	—	—
2	− 0·395	− 0·273	+ 0·010	− 0·119	− 0·006
1	− 0·093	− 0·123	+ 0·069	− 0·032	+ 0·048
0·5	+ 0·109	− 0·019		+ 0·022	
0·2	+ 0·162	+ 0·027		+ 0·030	
	$1 > n > 0·5$	$0·5 > n > 0·2$	$3 > n > 2$	$1 > n > 0·5$	$2 > n > 1$

(Werte für f)

n = etwa 1·2 im Mittel.

Also auch aus der Verdünnungsreihe der Acetonglukose-Kupfer-Komplexverbindungen ergibt sich, dass Kupfer monomolekular in ammoniakalischer Lösung von Kupferhydroxyd aufgelöst ist[1]), da die Auswertung

[1]) Dass Kupferhydroxyd in Ammoniak ausserdem kolloid gelöst sein kann, soll damit nicht bestritten werden. Solche kolloiden Lösungen sind jedoch bei Zimmertemperatur bei dem hier in Frage kommenden Ammoniakgehalt nicht beständig. Bei

unter fünf Ergebnissen mit einer Ausnahme Werte für n liefert, die in der Nähe von 1 liegen.

Die der Messungsreihe beigefügten Werte von k und K sind aus je zwei benachbarten Messungen für $n = 1$ ermittelt worden. Die ausgezogene Kurve in Fig. 13 ist mit den Mittelwerten daraus berechnet.

Ganz analog wurde die Messung und Auswertung für Zelluloselösungen durchgeführt.

a	$-\alpha^{20}$	$-k$	K	a	$-\alpha^{20}$	$-k$	K
10	6.96	1.187	0.382	4	2.425	1.064	0.781
9	6.20	1.134	0.574	3.5	2.06	1.265	0.322
8	5.43	1.023	1.12	3	1.725	1.215	0.409
7	4.635	1.177	0.456	2.5	1.39	1.089	0.675
6	3.895	1.044	0.958	2	1.05	1.382	0.219
(5.5	3.51)	1.282	0.233	1.5	0.75	1.184	0.434
5	3.16	1.169	0.483	1	0.45	1.455	0.193
4.5	2.795	1.071	0.793	0.5	0.19		

Die Auswertung nach dem Reaktionsschema $m\,Cu + (C_6H_{10}O_5)_m =$ 1 Komplex ergibt die gleiche Beziehung für m wie sie bei der Acetonglukose für n erhalten wurde, und das Rechnungsergebnis lieferte Werte für m, die durchweg in der Nähe von 1 liegen, in keinem Falle aber grösser als 1 sind.

m	$a_1;\ a_2;\ a_3$					
	10; 5; 2.5	9; 4.5; 2	8; 4; 1.5	7; 3.5; 1	6; 3; 0.5	
∞	− 0.650	− 0.660	− 0.813	− 0.803	− 0.820	f
2	− 0.244	− 0.219	− 0.341	− 0.295	− 0.254	f
1	− 0.053	− 0.030	− 0.149	− 0.117	− 0.094	f
0.5	+ 0.091	+ 0.101	− 0.009	+ 0.001	− 0.001	f
0.2	—	—	+ 0.052	—	+ 0.030	f

Die Auswertungen der Verdünnungsreihen sind scheinbar insofern noch nicht eindeutig, als die Umsatzzahl p des Komplexes (vgl. S. 379) willkürlich gleich 1 vorausgesetzt wurde. Die Eindeutigkeit ist aber erreicht, wenn unter dieser Voraussetzung m (bzw. n) auch gleich 1 wird, d. h. wenn gefunden wird, dass $\frac{p}{m+1} = \frac{1}{2}$; denn $2p = m + 1$

15° bis 20° lösen sich in 100 cm³ 10 n-Ammoniak bei Gegenwart von 20 Millimol $NaOH$ 10 bis 12 Millimol $Cu(OH)_2$. Lässt man den Überschuss an Kupferhydroxyd sich freiwillig absetzen, so ist die überstehende Lösung meist schon nach 24 Stunden klar und tyndallfrei.

ergibt in der Formel $mA + B_m = p$-Komplex nur für $p = m = 1$ einen Sinn.

Die Ergebnisse der Verdünnungsreihen zeigen jedenfalls genügende Übereinstimmung mit den früher mitgeteilten Rechenproben, um als Ergänzung dieser betrachtet werden zu können.

Temperatureinfluss.

Aus schon mitgeteilten Messungen[1]) geht hervor, dass der Drehwert von Zellulose-Kupferlösungen mit steigender Temperatur linear fällt, und zwar für verdünnte Lösungen verhältnismässig mehr als für konzen-

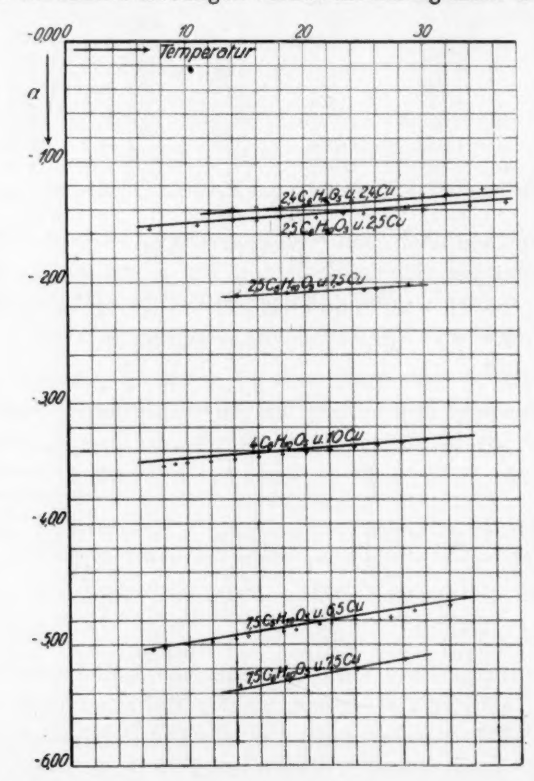


Fig. 14. Temperatureinfluss auf Drehwerte von Zelluloselösungen.

trierte. Die früheren Messungen wurden durch einige weitere ergänzt und alle zusammen sind in Fig. 14 dargestellt. In der folgenden Tabelle sind der Kürze wegen nur die Drehwerte von 7° zu 7° C angegeben.

[1]) K. Hess, E. Messmer und N. Ljubitsch, Ann. d. Chemie **444**, 324 (1925).

°C	4	2·4	7·5	2·5	2·5	2·5	7·5	$C_6H_{10}O_5$
	10	2·4	6·5	2·5	2·5	7·5	7·5	Cu
	— α	— α	— α	— α	— α	— α	— α	
7	[3·54]	—	5·045	1·56	—	—	—	
14	3·47	1·39	4·95	[1·51]	1·485	2·11	5·34	
21	3·40	[1·35]	4·835	1·46	[1·43]	[2·07]	[5·25]	
28	3·33	1·28	[4·735]	[1·41]	1·38	2·03	5·12	
35	[3·26]	1·225	[4·62]	[1·36]	—	—	—	

Die eingeklammerten Werte sind interpoliert.

Zur Ermittlung des Temperatureinflusses auf die Konstanten der Massenwirkungsbeziehung wurden dieselben für zwei verschiedene Temperaturen (14° und 28°) aus den entsprechenden beobachteten Drehwerten berechnet. Mit den erhaltenen mittleren Werten für die Drehwerts- und Gleichgewichtskonstanten (k_{14}, K_{14} und k_{28}, K_{28}) wurden rückwärts die Drehwerte berechnet ($\alpha^{14}_{\text{ber.}}$ usw.). Aus den berechneten Drehwerten ergeben sich unter Voraussetzung ihrer geradlinigen Temperaturabhängigkeit innerhalb 7° und 35° ohne weiteres die berechneten Drehwerte $\alpha^{7}_{\text{ber.}}$ bis $\alpha^{35}_{\text{ber.}}$. Mit diesen von zufälligen Versuchsfehlern freien Drehwerten wurden schliesslich die Konstanten für das gesamte

a	7·5	2·5	7·5	6·5	2·5	2·4	10	Cu
b	2·5	2·5	7·5	7·5	2·5	2·4	4	$C_6H_{10}O_5$
$-\alpha^{14}_{\text{beob.}}$	2·11	1·485	5·34	4·95	[1·51]	1·39	3·47°	
$-k_{14}$	1·078	1·092		1·085		1·050		im Mittel 1·076
K_{14}	0·528	0·499		0·474		0·634		„ „ 0·534
$-\alpha^{14}_{\text{ber.}}$	2·112	1·484	5·370	4·917	1·484	1·412	3·432°	
$-\alpha^{28}_{\text{beob.}}$	2·03	1·38	5·12	[4·735]	[1·41]	1·28	3·33°	
$-k_{28}$	1·093	1·088		1·096		1·068		im Mittel 1·086
K_{28}	0·684	0·696		0·619		0·818		„ „ 0·704
$-\alpha^{28}_{\text{ber.}}$	2·036	1·379	5·120	4·686	1·379	1·310	3·324°	

a	7·5	2·5	Cu			
b	7·5	2·5	$C_6H_{10}O_5$			
°C	$-\alpha_{\text{ber.}}$	$-\alpha_{\text{ber.}}$	$-k$	K	lg K	Δ lg K
7	5·495	1·537	1·070	0·466	0·6682—1	
14	5·370	1·485	1·076	0·534	0·7278—1	0·0596
21	5·245	1·431	1·082	0·613	0·7876—1	0·0597
28	5·120	1·379	1·086	0·704	0·8474—1	0·0598
35	4·995	1·326	1·090	0·809	0·9078—1	0·0604

Temperaturbereich ermittelt. Vgl. auch Fig. 14, in der die ausgezogenen Linien den berechneten Drehwerten entprechen.

Nach dieser Auswertung erfährt die Drehwertkonstante nur eine geringe Erhöhung mit steigender Temperatur, während die Gleichgewichtskonstante erheblich zunimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Drehwerte erscheint demnach weniger durch die Änderung der Drehwertskonstante als vielmehr durch die gesteigerte Dissoziation des Komplexes bei höherer Temperatur bedingt zu sein. Nach der van't Hoffschen Reaktionsisochore wäre innerhalb des kleinen Temperaturintervalls zu formulieren: $\lg K_1 - \lg K_2 = \text{const.} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$, während nach der Tabelle ungefähr gilt $\lg K_1 - \lg K_2 = \text{const.} (T_1 - T_2)$. Indessen besteht bei dem in Betracht kommenden Temperaturunterschied praktisch kein Unterschied; nach der Isochore errechnete sich aus den Werten $K_7 = 0{\cdot}466$ und $K_{35} = 0{\cdot}809$ für K_{21} der Wert 0·622, während bei linearer Temperaturabhängigkeit von $\lg K$ für K_{21} 0·614 herauskommt; das bedeutet bei der geringen Genauigkeit der *K*-Werte soviel wie Übereinstimmung.

Bei der Auswertung konnte die mit der Temperaturänderung verbundene Volumänderung, die für den ganzen untersuchten Bereich von 28° C schätzungsweise 1·25 ‰ ausmacht, und die Längenänderung der Drehröhren, die nur 25 % beträgt, vernachlässigt bleiben, weil diese beiden Temperaturfunktionen zusammen die Konstanten nur unwesentlich beeinflussen. Der geringe Drehwert des nicht komplex gebundenen Zelluloseanteiles und damit *R* ist von der Temperatur praktisch unabhängig, da für alkalilösliche Zellulose in Natronlauge zwischen 13° und 30° keine Drehwertsänderung festgestellt werden konnte.

Anhang.

Die Untersuchung der Schardingerschen Polyamylosen.

Bearbeitet von Robert Ganssen.

Nachdem das für Zelluloselösungen verwendete Untersuchungsverfahren die Nachprüfung an den Polyoxyverbindungen mit bekannter Molekülgrösse bestanden hatte, schien es von Interesse, die polymere Reihe der Schardingerschen Dextrine in analoger Weise zu untersuchen, weil gerade mit diesen Substanzen weitgehende theoretische Erörterungen über den Aufbau der komplexen Kohlehydrate verknüpft worden sind.

Zu unserer Untersuchung hatte uns Herr Prof. H. Pringsheim vier Präparate zur Verfügung gestellt[1]):

1. Diamylose $(C_6H_{10}O_5)_2 . 2\, H_2O$.
2. α-Tetraamylose $(C_6H_{10}O_5)_4 . 2\, C_2H_5OH$.
3. Triamylose $(C_6H_{10}O_5)_3 . 4\, H_2O$.
4. β-Hexaamylose $(C_6H_{10}O_5)_6 . 9\, H_2O$.

Diese Verbindungen zeigen in Wasser ein hohes positives Drehvermögen, ebenso auch in Natronlauge-Ammoniak. In Kupferoxyd-Ammoniak dagegen liefern sie negativ drehende Komplexe.

Der Einfluss der Natronlauge auf den Drehwert in Kupferoxyd-Ammoniak wurde an Lösungen mit 5 Kupfer und 5 $C_6H_{10}O_5$ untersucht:

$NaOH$	Diamylose $-\alpha^{16}$	Tetraamylose $-\alpha^{23}$	Triamylose $-\alpha^{22}$	Hexaamylose $-\alpha^{23}$
0	0·625	0·63	0·525	0·515
5	0·82	0·895	0·635	0·66
10	0·885	0·98	0·665	0·70
20	0·925	1·005	0·665	0·705
30	0·925	1·005	0·665	0·705
60	0·925	1·105	0·86	0·95
117	2·96	3·64	1·64	1·815
172	4·115	4·675	2·16	2·405
230	4·435	5·305	2·53	2·82

Die Drehwerte steigen also bei Zusatz kleiner Mengen Alkali bis etwa zu 10 $NaOH$, bleiben bei Steigerung des Alkaligehaltes dann konstant und steigen bei mehr als 30 $NaOH$ von neuem ausserordentlich stark an, so dass bei 230 $NaOH$ noch kein Endwert abzusehen ist. Ungewöhnlich hohe Drehwerte bei grösserem Alkaligehalt zeigen Di- und Tetraamylose; der maximal beobachtete Wert $(-\alpha^{23}) = 10{\cdot}61^\circ$ in 1 dm-Rohr) entspricht einem auf das wasserfreie Kohlenhydrat bezogenen spezifischen Drehwert $[\alpha]^{23}_{435\cdot8} = -1309^\circ$. Der spezifische Drehwert der Zellulose unter gleichen Bedingungen (aber bei 20 $NaOH$) ist demgegenüber nur $[\alpha]^{20}_{435\cdot8} = -800^\circ$.

Es kann mit Sicherheit geschlossen werden, dass die Natronlauge bei grösserem Überschuss die Bildung anderer Kupferkomplexe hervorruft, als sie in Abwesenheit oder bei kleinem Überschuss von Natronlauge beobachtet werden. Die näheren Untersuchungen blieben auf das Gebiet von 20 $NaOH$ beschränkt. Bei diesem Alkaligehalt wurden Drehwertsreihen mit wechselnden Kupfermengen bei konstantem Kohlenhydratgehalt von 4 $C_6H_{10}O_5$ und die entsprechenden Reihen mit kon-

[1]) Wir danken Herrn Prof. Pringsheim für die Überlassung dieser Präparate.

stantem Kupfergehalt von 4 *Cu* und wechselndem Kohlenhydratgehalt durchgeführt. (Vgl. Fig. 15, in der nur die Messungen an Di- und Hexaamylose verzeichnet sind.)

Cu	Diamylose α^{17}	Tetraamylose α^{21}	Triamylose α^{23}	Hexaamylose α^{22}
0	+ 0·825	+ 0·94	+ 0·985	+ 1·03
0·5	+ 0·425	+ 0·485	+ 0·545	+ 0·55
1	+ 0·085	+ 0·125	+ 0·15	+ 0·16
2	— 0·335	— 0·39	— 0·235	— 0·26
3	— 0·565	— 0·635	— 0·395	— 0·42
4	— 0·70	— 0·785	— 0·515	— 0·515
5	— 0·81	— 0·885	— 0·575	— 0·585
6	— 0·875	— 0·985	— 0·625	— 0·65
7	— 0·925	— 1·06	— 0·67	— 0·695
8·5	— 1·00	— 1·15	— 0·73	— 0·73
10	— 1·04	— 1·20	— 0·78	— 0·78
12	— 1·06	— 1·25	— 0·84	— 0·85
$C_6H_{10}O_5$	— α^{16}	— α^{21}	— α^{21}	— α^{21}
1·5	[0·33]	0·345	0·235	0·225
3	0·58	0·635	0·43	0·415
4	0·715	0·785	0·525	0·515
5	0·82	0·89	0·595	0·595
6	0·875	0·98	0·66	0·655
7	0·90	1·015	0·70	0·69
8	0·88	1·015	0·71	0·68
9	0·85	0·975	0·67	0·645
10·5		0·885	0·605	0·56
12		0·69	0·51	0·42

Bei allen Messungen ist die nahe Verwandtschaft der Polyamylosen untereinander unverkennbar. Besonders ähnlich, man kann fast sagen identisch, verhalten sich die Tri- und Hexaamylosen. Die Ähnlichkeit geht so weit, dass sich die Drehwertsreihen im grössten Teil des Messbereiches fast vollständig decken, so dass aus der Polarimetrie der Kupferlösungen gewiss nicht auf eine Verschiedenheit der beiden Präparate geschlossen werden könnte, viel eher auf chemische Identität.

Die Äquivalenz gegenüber Kupfer scheint bei allen vier Dextrinen die gleiche zu sein. Dafür spricht, dass die Lage der stärksten Krümmung für alle Drehwertskurven bei der gleichen Konzentration liegt. Man kann vielleicht die Äquivalenz 1 *Cu* : 2 $C_6H_{10}O_5$-Gruppen annehmen.

Im übrigen gaben Rechenproben für die Polyamylosen bisher keine eindeutigen Resultate. Die Auswertung ist vor allem erschwert durch die hohen Drehwerte der nicht als Kupferkomplex in Lösung befindlichen Kohlenhydratanteile, weil sie eine sichere Auskunft über die Äquivalenz verhindern.

Bei Diamylose lieferten beispielsweise Rechenproben[1]) folgende Ergebnisse:

Reaktionsverhältnis	$-k$	K	$a_{\text{ber.}}$
$1\,Cu + 1\,(C_6H_{10}O_5)_2 = 1$ Komplex	1·778	0·348	3·48 statt 5·00
$1\,Cu + 2\,(C_6H_{10}O_5) = 1$ „	1·160	6·79	6·18
$3\,Cu + 2\,(C_6H_{10}O_5)_2 = 1$ „	keine reellen	Werte	—
$2\,Cu + 1\,(C_6H_{10}O_5)_2 = 1$ „	„ „	„	—
$2\,Cu + 3\,(C_6H_{10}O_5)_2 = 1$ „	0·4947	3·78	4·96
$4\,Cu + 3\,(C_6H_{10}O_5)_2 = 1$ „	0·6221	0·0213	3·17

Die vorletzte Annahme, die als einzige mit $a_{\text{ber.}} = 4·96$ statt 5·00 zu genügen schien, lieferte in der zweiten Messungsreihe, wo der Kohlenhydratgehalt variiert, keine passenden Werte, z. B. $\alpha_{\text{ber.}} = -1·19^{\circ}$ statt $-0·82^{\circ}$ für $5\,C_6H_{10}O_5$.

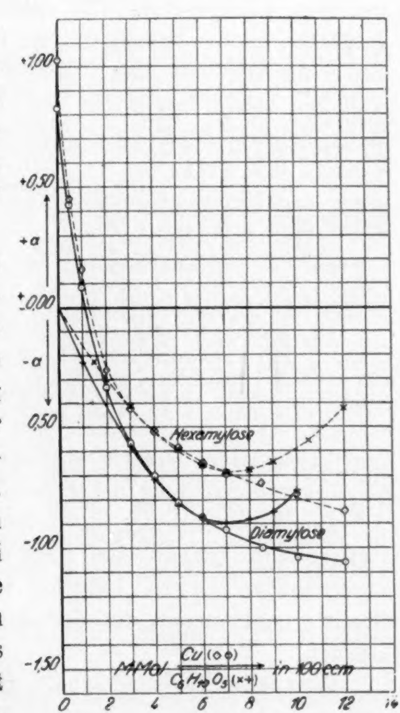


Fig. 15. Drehwertsreihen von Polyamylosen in Schweizers Reagens.

Bei den übrigen Polyamylosen waren die Rechenproben ebenso unbefriedigend. Wenn die Polyamylosen wirklich einheitliche Stoffe sind, so kann das Versagen der Auswertung vielleicht auf eine Assoziation oder Dissoziation der Dextrine in Schweizers Reagens zurückgeführt werden. Dafür könnten die beiden ersten Rechenproben sprechen, wo bei gleichbleibender Äquivalenz für die Annahme eines Disaccharides ein zu kleiner Wert, für die Annahme eines Monosaccharides ein zu grosser Wert für den Kupfergehalt berechnet wurde. Doch ist eine solche Aussage unsicher.

Es lag noch der Gedanke nahe, dass sich die Polyamylosen in Schweizers Reagens umwandelten, wie z. B. schon die Umwandlung der Diamylose in α-Hexaamylose in Gegenwart von wenig Wasser vor sich gehen soll[2]). Eine solche gegen-

[1]) Es wird hier nur eine beschränkte Auswahl von vielen Rechenproben angeführt.
[2]) H. Pringsheim und D. Dernikos, Ber. **55**, 1445 (1922).

seitige Umlagerung der Polyamylosen ineinander scheint jedoch bei unseren Untersuchungen nicht stattgefunden zu haben, da die Drehwerte der einzelnen Dextrine konstant blieben.

Zusammenfassung.

Die früher bei der Untersuchung der Zellulose und Acetonglukose beschriebene polarimetrische Verfolgung der Komplexbildung in alkalischer Kupferoxyd-Ammoniaklösung und die rechnerische Auswertung nach dem Massenwirkungsgesetz wurde durch analoge Untersuchung an wasserlöslichen, in ihrer Molekulargrösse sicher bekannten Kohlenhydraten nachgeprüft. Die unter den gleichen Voraussetzungen durchgeführten Rechenproben führten in den Beispielen des Methylcellosides, des Hydrocellobials, des Rohrzuckers und der Trehalose eindeutig zum richtigen Molekulargewicht der Verbindungen. Dabei ergab sich, dass Methylcellosid bei der Komplexbildung 2 Atome Kupfer, Hydrocellobial 1 Atom und Trehalose $1^1/_2$ Atome Kupfer bindet. Rohrzucker liefert unter den Untersuchungsbedingungen der Zellulose zwei verschiedene Kupferkomplexverbindungen, von denen die eine kupferreichere bei höherer Natronlaugekonzentration beständig ist und die gleiche Zusammensetzung wie die Trehaloseverbindung aufweist.

Die Untersuchung der Zellulose und Acetonglukose wurde durch weitere Auswertungsversuche und durch Äquivalent-Verdünnungsreihen ergänzt, deren vereinfachte Auswertung die früheren Ergebnisse bestätigte. Aus dem Einfluss der Temperatur auf den Drehwert von Zelluloselösungen konnte geschlossen werden, dass die Tendenz zur Kupferkomplexbildung mit fallender Temperatur zunimmt.

Die Untersuchung der Stärkedextrine von Schardinger und Pringsheim brachte den Nachweis, dass diese Stoffe Kupferkomplexverbindungen liefern, indessen war eine eindeutige Auswertung der Drehwertsmessungen auf Grund von Massenbeziehungen bisher nicht möglich.

Die nahe Verwandtschaft der Dextrine untereinander bestätigte sich auch in ihren Kupferverbindungen.

Der Unterschied der Gitterkonstanten von Steinsalz und von chemisch reinem Natriumchlorid.

Von

Tom. Barth und Gulbrand Lunde.

(Eingegangen am 11. 3. 27.)

Bei den im hiesigen Institut ausgeführten Präzisionsmessungen von Gitterkonstanten nach der Methode von Wyckoff, wobei die Gitterkonstante des Steinsalzes direkt als Standard dient, ist es uns aufgefallen, dass unsere Werte manchmal ein wenig niedriger ausfallen als zuverlässige Präzisionsmessungen anderer Institute[1]).

V. M. Goldschmidt[2]) hat nun darauf hingewiesen, dass dieses Nichtübereinstimmen auf Eigenschaften des als Vergleichssubstanz angewandten Steinsalzes zurückzuführen sei. Die Präzisionsmessungen im hiesigen Institute sind nämlich alle mit einem Kristall von natürlichem Steinsalz als Vergleichssubstanz ausgeführt, während wir bei ähnlichen Messungen anderer Institute entweder keine Angabe über die Herkunft des Natriumchlorids finden, oder aber, dass chemisch reines *NaCl* als Vergleichssubstanz gedient hat.

Eben da von vornherein nicht zu erwarten wäre, dass Steinsalz mit chemisch reinem *NaCl* identisch sein sollte, so wurden im hiesigen Institut als Vergleichssubstanz stets ein Steinsalzkristall angewandt, da alle Messungen der Röntgenwellenlängen ja auf die Gitterkonstante des natürlichen Steinsalzes bezogen sind.

Die erste Anwendung von *NaCl* als Standard bei Röntgenwellenmessungen geht auf Moseley[3]) zurück.

Unter Zugrundelegung der Loschmidtschen Zahl $L = 6{\cdot}05 \cdot 10^{23}$,

---

[1]) Eine Zusammenstellung der im mineralogischen Institut der Universität Oslo in den Jahren **1923** bis **1926** ausgeführten Kristallstrukturbestimmungen ist vor kurzem gedruckt, als Anhang zu: V. M. Goldschmidt, „Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VIII, Untersuchung über Bau und Eigenschaften von Kristallen", Vid. Akad. Skr. I, 1926, Nr. 8, S. 140.

[2]) Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VII, Vid. Akad. Skr. I, 1926, Nr. 2, besonders S. 10.

[3]) Phil. Mag. **26**, 1024 (1913).

des Molekulargewichtes des $NaCl$, $M = 58{\cdot}46$ und der Dichte $\varrho = 2{\cdot}167$, berechnete er für $NaCl$: $d = \sqrt[3]{\frac{M}{2L\varrho}} = 2{\cdot}814$ Å.

Da nun die Loschmidtsche Zahl nur auf etwa 1% genau bekannt ist, hat man später auf Anschluss an das absolute Massystem verzichtet und $d = 2{\cdot}814$ Å des Steinsalzes als Bezugsnormale für Röntgenmessungen gewählt[1]).

Um die Genauigkeit seiner Messungen besser zum Ausdruck zu bringen, hat M. Siegbahn[2]) $d = 2{\cdot}81400$ Å gesetzt.

Sämtliche Röntgenwellenmessungen mittels Steinsalz sind nun ausschliesslich unter Anwendung von natürlichen Steinsalzkristallen ausgeführt worden.

Ist tatsächlich ein Unterschied in den Gitterkonstanten von natürlichem Steinsalz und reinem Natriumchlorid vorhanden, würde man deshalb einen prinzipiellen Fehler begehen, falls man bei Präzisionsmessungen mit chemisch reinem $NaCl$ als Vergleichssubstanz, diesem ebenfalls eine Gitterkonstante $d = 2{\cdot}814$ Å zuschreiben würde.

Auf Vorschlag des Herrn Professor V. M. Goldschmidt haben wir deshalb versucht nachzuweisen, ob ein Unterschied in den Gitterkonstanten überhaupt vorhanden sei, und ob dieser Unterschied sich mit den hier vorhandenen Hilfsmitteln quantitativ bestimmen liesse.

Das Ergebnis der im experimentellen Teil ausführlich beschriebenen Versuche hat uns zu der Überzeugung geführt, dass ein derartiger Unterschied, obwohl sehr gering, doch vorhanden zu sein scheint.

Wir finden nämlich für chemisch reines $NaCl$ $a = 5{,}626_4$ Å, wenn für natürliches Steinsalz $a = 5{\cdot}628$ Å gesetzt wurde.

Es ist zwar durchaus nicht anzunehmen, dass natürliches Steinsalz stets genau die gleiche Gitterkonstante haben sollte, was aus den im letzten Abschnitt erörterten Tatsachen über die Entstehung des natürlichen Steinsalzes deutlich hervorgeht, aber die Unterschiede dürften geringer sein, als zwischen reinem $NaCl$ und natürlichem Steinsalz.

Aus den im experimentellen Teil zusammengestellten Messungen ist ersichtlich, dass die für uns jetzt erreichbare Genauigkeit bei der Berechnung derartig grundlegender Konstanten noch durchaus keine befriedigende ist.

Es wäre deshalb sehr erwünscht, wenn diese Frage von den Physikern aufgenommen würde, und die Gitterkonstante des chemisch

[1]) Vgl. z. B. W. H. und W. L. Bragg, „X Rays and Crystal Structure", 4. ed., London 1924, S. 28.

[2]) Ann. d. Physik **59**, 56 (1919). „Spektrographie der Röntgenstrahlen" 1924.

reinen $NaCl$ als Einkristall mit möglichst grosser Genauigkeit endgültig festgelegt würde, wie es kürzlich Ehrenberg[1]) für den Diamanten getan hat.

Da nun aber ein Unterschied vorhanden ist, wenn er auch noch so gering sein mag, so wird er sich stets, sobald ein genügend hoher Grad der Genauigkeit bei der Bestimmung der Gitterkonstanten angestrebt wird, als systematischer Fehler bemerkbar machen.

Man steht nun vor der Frage, entweder die Gitterkonstanten künftig auf natürliches Steinsalz als Standard zu beziehen, oder aber die gemessenen Röntgenwellenlängen entsprechend der Gitterkonstante des reinen $NaCl = 5{\cdot}628$ Å umzurechnen.

Da nun die Röntgenwellenlängen mit ausserordentlich viel grösserer Genauigkeit als die Gitterkonstanten der bisher untersuchten Verbindungen bestimmt wurden, und auch bei der Berechnung vieler physikalischen Konstanten zugrunde gelegt wurden, wird es am zweckmässigsten sein, die Röntgenwellenlängen beizubehalten und die wenigen genauen Präzisionsmessungen von Kristallen entsprechend zu korrigieren.

Es käme auch in Frage eine andere Eichsubstanz als $NaCl$ zu wählen. Der Diamant ist aber als Eichsubstanz bei Präzisionsmessungen wegen seiner grossen Härte und auch wegen der Seltenheit weniger geeignet. Als Vergleichssubstanz käme vielleicht eher MgO[2]) oder irgendein Edelmetall in Betracht.

Experimenteller Teil.

Um die Gitterkonstanten des natürlichen und künstlichen Natriumchlorids zu vergleichen, wurden sie einzeln mit der des Silbers verglichen. Dabei wurde nach der Methode von Wyckoff[3]) vorgegangen unter Anwendung einer Debye-Scherrer-Kamera mit einem Durchmesser von 168·75 mm.

Über die Auswertung der Filme sei auf eine frühere Arbeit verwiesen[4]).

Nach E. Broch[5]) ist bei der Berechnung des gemeinsamen Faktors $\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$ jeder Messung einen Wert gleich $\mathrm{tg}^2\varphi$ beizulegen. Nach dieser Methode ausgerechnet ergibt sich weiter nach E. Broch für die Fehlergrenze von $\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$:

---

1) Zeitschr. f. Krist. **63**, 320 (1926).

2) Vgl. R. W. G. Wyckoff, Amer. Journ. of Science [5] **10**, 107 (1926).

3) Zeitschr. f. Krist. **59**, 55 (1923).

4) T. Barth und G. Lunde, Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 478 (1925).

5) Unveröffentlichte Privatmitteilung.

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\Sigma (x_p - x_0)^2 \operatorname{tg}^2 \varphi}{(n-1)\,\Sigma \operatorname{tg}^2 \varphi}},$$

worin x das bei der Berechnung der Linie p ermittelte $\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$ bedeutet, x_0 den Mittelwert von $\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$ und n die Zahl der gemessenen Linien.

Hieraus kann man nach der folgenden Formel die Kantenlänge a_0 ermitteln: $a = a_0 \pm \frac{1}{2}\, a_0 \,\frac{\Delta x}{x_0}$.

Die Fehlergrenze der in Tabelle 2 zusammengestellten Messungen von chemisch reinem $NaCl + Ag$ sind nach diesem Verfahren berechnet.

Die Gitterkonstante des Silbers wurde früher von uns gleich $a_0 = 4{\cdot}078 \pm 0{\cdot}001$ Å angegeben[1]).

Bei den Aufnahmen, deren Berechnung unten folgt, wurden $NaCl$ und Ag im Mengenverhältnis etwa 3 : 2 angewandt, denn es ist bei derartigen Messungen sehr wesentlich, dass die zu vergleichenden Interferenzlinien womöglich die gleiche Intensität aufweisen, eine Forderung, die bei diesem Mengenverhältnis der beiden Stoffe am besten erreicht wurde.

Die entsprechenden Abstände zwischen Ag- und $NaCl$-Linien wurden unter Anwendung eines Binokularmikroskops auch direkt gemessen und verglichen. Die Tabellen 1 und 2 geben unsere Resultate wieder. In den Tabellen sind nur die Winkel bis zu etwa 40° be-

Tabelle 1. Natürliches Steinsalz + Silber. Effektiver Kameradurchmesser: $D = 168{\cdot}75$ mm. Kupferstrahlung: $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Für natürliches Steinsalz: $a = 5{\cdot}628$ Å gesetzt.

Indizes		φ in Grad		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot 10^5$
NaCl	*Ag*	*NaCl* theor.	*Ag* beob.	
200		15·87		
	111		19·09	3565
	200		22·17	3561
220		22·75		
222		28·27		
	220		32·26	3560
400		33·16		
420		37·70		
	311		38·75	3560

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}03561 \cdot \Sigma h^2$. Für ***Ag***: $a = 4{\cdot}077_7 \pm 0{\cdot}001$ Å[2]).

1) T. Barth und G. Lunde, Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 78 (1926).

2) Die Zahl Ag: $a = 4{\cdot}078$ Å ist früher von uns auch durch eine Reihe von Vergleichsaufnahmen sichergestellt worden [Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 78 (1926)].

Tabelle 2. Chemisch reines $NaCl + Ag$. (Zwei Aufnahmen.) Effektiver Kameradurchmesser: $D = 168·75$ mm. Kupferstrahlung: $CuK_{\alpha} = 1·539$ Å. Für chemisch reines $NaCl$: $a = 5·628$ Å gesetzt.

Indizes		φ in Grad			$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot 10^5$	
NaCl	*Ag*	*NaCl* theor.	*Ag* beob. I	*Ag* beob. II	I	II
200		15·87				
	111		19·07	19·05	3558	3550
	200		22·17	22·18	3560	3563
220		22·75				
222		28·27				
	220		32·26	32·26	3561	3561
400		33·16				
420		37·70				
	311		38·72	38·73	3557	3559

$\sin^2\varphi = 0·03559 \cdot \Sigma h^2$ (für I und II).

I $\mathbf{a = 4·079 \pm 0·001}$ Å. II $\mathbf{a = 4·079 \pm 0·002}$ Å.

rücksichtigt; denn obwohl die höheren Reflektionen eine grössere Dispersion haben, eigneten sie sich wegen der zunehmenden Verwaschenheit nicht zu genauer Ausmessung.

In Tabelle 3 haben wir jedoch die $NaCl$-Linie [(600), (442)] CuK_{α_1} mit Ag (331) CuK_{α_2} verglichen.

Tabelle 3. Vergleich der Linien (331) des Silbers für die Strahlung $CuK_{\alpha_2} = 1·543$ Å bei den drei $\mathbf{NaCl}$-Präparaten.

	φ des Silbers in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot 10^5$	Ag: a in Å
NaCl, rein	55·53	3577	4·079
Steinsalz	**55·56**	**3580**	**4·0777**
$NaCl$ (+ 5% KCl)	55·63	3586	4·074

Dabei koinzidiert stets wegen der Breite der Linien $NaCl$ [(600), (442)] CuK_{α_2} mit Ag (331) CuK_{α_1}, während $NaCl$ [(600), (442)] CuK_{α_1} und Ag (331) CuK_{α_2} stets getrennt auf beiden Seiten der koinzidierenden Linien zu beobachten sind. Durch Messung des Abstandes zwischen den beiden letzterwähnten Linien können die scheinbar verschiedenen Gitterkonstanten des Silbers, bezogen auf den verschiedenen Kochsalzarten als Standard, verglichen werden. Wir setzten dabei den Glanzwinkel der Linie Ag (331) für CuK_{α_2} in Übereinstimmung mit der Gitterkonstante von Ag $a = 4·0777$ Å (mit einem Stassfurter Steinsalz-Kristall verglichen) gleich $\varphi = 55·56°$.

Man sieht, dass die Gitterkonstante des Silbers unter Anwendung der beiden Natriumchlorid-Sorten als Vergleichssubstanz verschieden ausfällt.

Die Differenz beträgt 0·0013 Å.

Dabei ist also in beiden Fällen dem Natriumchlorid die Gitterkonstante $a = 5{\cdot}628$ beigelegt worden. Geht man aber von dem für die Röntgenwellenlängen als Standard dienenden natürlichen Natriumchlorid aus, erhalten wir also die Gitterkonstanten des angewandten Silbers $a = 4{\cdot}078$ Å, und für das chemisch reine Natriumchlorid $a = 5{\cdot}626_4 \pm 0{\cdot}001$ Å, wobei allerdings zu bemerken ist, dass die Gitterkonstante des als Vergleichssubstanz angewandten Silbers ebenfalls mit einem Fehler behaftet ist, der aber jedenfalls unter $\pm$ 0·001 Å liegen dürfte. (Vgl. Tabelle 1.)

Anhang: Natürliches Steinsalz und Mischkristalle *NaCl* – *KCl*.

Die für Röntgenstrahlenmessungen angewandten, natürlichen Steinsalzkristalle stammen in der Regel aus den Kalilagerstätten Mitteldeutschlands. Wir müssen somit annehmen, dass sie aus einer kalisalzhaltigen Lösung auskristallisiert sind, und sollten demnach mit *KCl* gesättigte Mischkristalle darstellen.

Es ist nun die Frage, ob das Kalium das Natriumion im *NaCl* bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt isomorph zu vertreten vermag.

Das System *KCl*-*NaCl* ist von Kurnakow und Žemczužny[1], Brand[2] und Gemsky[3] untersucht worden. Nach Brand bestehen bis zur Zimmertemperatur abgekühlte Schmelzen von *NaCl*-*KCl* noch teilweise aus Mischkristallen, die im Laufe mehrerer Monate in die reinen Chloride zerfallen sollen.

Nach E. Jänecke[4]) hat aber Brand keinen stichhaltigen Beweis dafür geliefert, dass die im Gemisch zuletzt enthaltenen Kristalle nicht ebenfalls Mischkristalle darstellten. Die eingehenden Versuche von Jänecke haben diese seine Annahme bestätigt. Aus seinen Angaben können wir entnehmen, dass wir mit einer endlichen Löslichkeit des *KCl* im *NaCl* rechnen können.

Danach besteht die Möglichkeit einer isomorphen Vertretung von Natrium durch Kalium in den natürlich vorkommenden Steinsalzkristallen.

An eine isomorphe Vertretung des Chlors durch Brom wäre auch zu denken.

---

1) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **52**, 186 (1907).
2) Neues Jahrb. f. Min. usw. **32**, 627 (1911).
3) Neues Jahrb. f. Min. usw. **36**, 527 (1913).
4) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 296 (1915).

Nach einer im mineralogischen Institut auf Veranlassung des Herrn Professor V. M. Goldschmidt von H. Hougen ausgeführten Analyse des von uns als Vergleichssubstanz angewandten natürlichen Steinsalz-Kristalles wurde darin mit aller Sicherheit Kalium nachgewiesen. Der Gehalt dürfte etwa 0·05% KCl betragen.

Geiss[1]) bestimmte mit grosser Genauigkeit die Dichte von natürlichem Steinsalz. Als Untersuchungsmaterial diente Stassfurter Steinsalz, das angeblich aus 99·7% $NaCl$ und 0·3% $LiCl$ bestehen sollte, und Friedrichshaller Steinsalz mit 0·2% $LiCl$.

Aus seinen Messungen kann man entnehmen, dass er bei verschiedener Temperatur stets eine grössere Dichte fand als Baxter und Wallace[2]) für chemisch reines $NaCl$ früher gefunden hatten.

Es fällt auf, dass eine isomorphe Vortretung des Natriums durch Lithium von einem Steigen der Dichte begleitet sein sollte.

Eine genaue Ermittlung der Dichten von natürlichem Steinsalz und chemisch reinem $NaCl$ scheint uns aber in diesem Falle von weniger Bedeutung zu sein; denn wie wir früher gezeigt haben, braucht die Dichteänderung in einem Mischkristall nicht von einer Änderung der Gitterkonstante begleitet zu werden[3]).

Auf Vorschlag des Herrn Professor V. M. Goldschmidt versuchten wir die bei gewöhnlicher Temperatur mit KCl gesättigten $NaCl$-Kristalle darzustellen. Zu diesem Zwecke liessen wir eine Mischung von 95% $NaCl$ und 5% KCl aus Wasser bei 100° auskristallisieren.

Unmittelbar nach der Darstellung wurde eine Röntgenaufnahme dieses Produkts mit Silber gemischt aufgenommen.

Das Resultat der Ausmessung und Berechnung dieses Films ist in Tabelle 4 wiedergegeben (vgl. auch Tabelle 3). Die Reflektionslinien des $NaCl$ waren aber stark verwaschen, weshalb eine genaue Ermittlung der Gitterkonstante nicht möglich war. Immerhin sieht man deutlich, dass die Gitterkonstante des Silbers, falls man diesem Produkte ebenfalls die Gitterkonstante $a = 5{\cdot}628$ Å beilegt, deutlich kleiner wird; d. h. dass die Gitterkonstante des kaliumchloridhaltigen Kochsalzes grösser als die des chemisch reinen ist, und zwar $a = 5{\cdot}64 \pm 0{\cdot}01$ Å.

[1]) Ann. d. Physik [4] **76**, 413 (1925).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 259 (1916). W. C. Röntgen und J. Schneider, Wied. Ann. **34**, 531 (1888), erhielten für die Dichte des reinen $NaCl$ einen mit den Zahlen von Baxter und Wallace übereinstimmenden Wert.

[3]) T. Barth und G. Lunde, „Beiträge zur Kenntnis der Mischkristalle“, Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 293 (1926). Vgl. auch R. J. Havighurst, E. Mack jr., F. C. Blake, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 29 (1925).

Tabelle 4. Bei 100° auskristallisierte Mischung von 95% *NaCl* und 5% *KCl* + *Ag*. Effektiver Kameradurchmesser: $D = 168{\cdot}75$ mm. Kupferstrahlung $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Für *NaCl* (+ *KCl*) $a = 5{\cdot}628$ Å gesetzt. Berechnung wie Tabelle 1.

Indizes, *Ag*	φ in Grad, *Ag*	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot 10^5$
111	19·19	3601
200	22·17	3560
220	32·31	3571
311	38·77	3573

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}03574 \cdot \Sigma h^2$. Für ***Ag*: $a = 4{\cdot}070 \pm 0{\cdot}01$ Å**.

Der bei 100° mit *KCl* gesättigte *NaCl*-Kristall zerfällt offenbar bei der Abkühlung teilweise in *KCl* und *KCl*-ärmere Mischkristalle, weshalb das Diagramm die verwaschenen Linien aufwies[1]).

Diese Fähigkeit zur Entmischung wird mitführen, dass man in alten Natriumchloridkristallen, selbst wenn sie bei hoher Temperatur aus kaliumchloridreichen Lösungen auskristallisiert sind, als stabiles Endprodukt ein bei gewöhnlicher Temperatur (z. B. 20°) mit *KCl* gesättigten Mischkristall erhalten wird, und es ist offenbar dieser, der heute in den natürlichen Steinsalzkristallen vorliegt.

Zusammenfassung.

Die Gitterkonstante eines natürlichen Steinsalzkristalls aus den Kalilagerstätten Mitteldeutschlands war mit der des chemisch reinen *NaCl* nicht identisch, sondern etwa **0·002 Å** grösser.

Die Gitterkonstante des chemisch reinen *NaCl* ist somit bezogen auf natürliches Steinsalz als Standard ($a = 5{\cdot}628$ Å).

NaCl, $a = 5{\cdot}626 \pm 0{\cdot}001$ Å.

Bei der Aufnahme von Pulverdiagrammen nach der ausgezeichneten Methode von Wyckoff, unter Anwendung von *NaCl*, begeht man deshalb, falls man die Gitterkonstante des chemisch reinen *NaCl* irrtümlich gleich 5·628 Å setzt, einen Fehler, der, obwohl er wohl meistens innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen liegen dürfte, sich doch systematisch bemerkbar macht.

[1]) Vgl. dazu Brand, loc. cit.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität,
den 4. März 1927.

Der polymere Formaldehyd, ein Modell der Zellulose.

Chemischer Teil bearbeitet von

H. Staudinger, H. Johner und R. Signer.

Röntgenometrischer Teil bearbeitet von

G. Mie und J. Hengstenberg.

(Mitteilung aus dem Chemischen und Physikalischen Universitätsinstitut Freiburg i. Br.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 2. 27).

Über den Bau der Zellulose bestehen heute zwei ganz verschiedene Auffassungen: nach der älteren ist sie ein hochmolekulares Derivat der Glukose. Diese Annahme stützt sich auf ihre vollständige Unlöslichkeit; denn wäre sie ein niedermolekulares Derivat jenes Zuckers, so müsste sie wie alle organischen Verbindungen mit mehreren Hydroxylgruppen in Wasser normal löslich sein. Die Zellulose ist kristallisiert. Scherrer[1]) zeigte, dass sie ein Debye-Scherrer-Diagramm liefert. Herzog[2]) und seine Mitarbeiter erweiterten diese Beobachtung und wiesen auf die Faserstruktur hin. Die Röntgendiagramme wurden durch Polányi[3]) ausgewertet und ergaben, dass die Zellulose aus kleinen Elementarkörpern aufgebaut sei. Diese Beobachtungen führten zu der zweiten neueren Auffassung ihres Baues, die auch auf Grund chemischer Untersuchungen von Karrer[4]) und weiter von Bergmann[5]) vertreten wurde. Die Zellulose besteht danach aus kleinen „Individualgruppen", nach Karrer einem Bioseanhydrid, nach Hess[6]) einem Glukoseanhydrid. Die Gitterkräfte, welche diese Individualgruppen zusammenhalten, sind hier grösser als bei den normal löslichen, organischen Substanzen. Der Aufbau der Zellulose wird also mit dem

---

1) Zsigmondy's Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 408, 1920.

2) R. O. Herzog und Janke, Ber. **53**, S. 2162 (1920); Zeitschr. f. Physik **196**, 3 (1920).

3) Die Naturwissenschaften, S. 288, 1921; Zeitschr. f. Physik **9**, 125 (1922).

4) Karrer, „Polymere Kohlenhydrate", Leipzig 1925.

5) Vortrag Bergmann auf der Düsseldorfer Naturforscher-Versammlung, Ber. **59**, S. 2973 (1926).

6) Liebigs Annalen **415**, 111—22 (1925).

Aufbau von gut kristallisierten anorganischen Substanzen z. B. dem Jodsilber oder dem Kaliumplatinchlorid, einer anorganischen Komplexverbindung in Parallele gesetzt. Die chemische Erforschung der Zellulose ist nach dieser Auffassung mit einer genauen Charakterisierung der Individualgruppen erschöpft, gerade so wie eine Komplexverbindung durch Charakterisierung des Komplexes gekennzeichnet werden kann.

Die Anwendung des Molekülbegriffes ist nach Bergmann hier wie bei anderen unlöslichen Naturprodukten nicht angängig; dieser ist nach ihm in der klassischen organischen Chemie bei der Untersuchung von flüchtigen und normal löslichen Verbindungen ausgebildet worden.

Für anorganische Salze, also für heteropolare Verbindungen, ist diese Auffassung über den Aufbau des Kristalls zutreffend; dagegen lässt sie sich nicht auf die typisch organischen Verbindungen anwenden, die homöopolar sind, bei denen sich also Moleküle ausbilden[1]). Wenn man diese Tatsache berücksichtigt, so muss man bei der Zellulose auf die alte Annahme zurückgreifen, wonach sie ein hochmolekularer Stoff ist. Infolge des hohen Molekulargewichtes ist sie unlöslich, und nicht etwa deshalb, weil zwischen kleinen Individualgruppen besonders starke Gitterkräfte vorhanden sind. Die Art der Polymerisation ist allerdings noch ungeklärt und wird es so lange bleiben, bis der monomere Grundkörper hergestellt und in seinen Eigenschaften erforscht ist. Ebenso ist über den Polymerisationsgrad nichts bekannt.

In Anbetracht der Schwierigkeiten, die die chemische Untersuchung der kompliziert gebauten Zellulose mit sich bringt, ist es zweckmässig, das Problem „der Konstitutionsaufklärung der hochmolekularen organischen Stoffe“ an einem viel einfacheren Beispiel zu untersuchen, und ein solches findet sich in dem polymeren Formaldehyd (Polyoxymethylen); hier besteht der weitere wichtige Vorteil, dass nämlich auch das Monomere, der gasförmige Formaldehyd, bekannt ist. In den Polyoxymethylenen liegen, wie bei der Zellulose, völlig unlösliche, kristallisierte Stoffe vor, deren Konstitution bisher unbekannt war. Die chemische Erforschung dieser Produkte ergab, dass sie in der Tat sehr hochpolymere Stoffe darstellen. Es konnten für die verschiedenen Produkte Formeln im Sinne der Kekuléschen Strukturlehre aufgestellt werden, die ihre Unterschiede erklären. Die röntgenometrische Bearbeitung bestätigte dann die chemischen Beobachtungen. Diese Er-

[1]) Staudinger, Vortrag auf der Düsseldorfer Naturforschertagung, Ber. **59**, 3019 (1926).

fahrungen lassen sich schliesslich für die Kenntnis der Konstitution der Zellulose verwerten, auch diese ist danach hochpolymer.

Die vorliegende Untersuchung zerfällt in zwei Teile: der chemische wurde von M. Lüthy, H. Johner und R. Signer im chemischen Laboratorium der E.T.H. in Zürich bearbeitet und weiter von den beiden letzteren Herren in Freiburg zu Ende geführt. Die röntgenometrischen Untersuchungen wurden von J. Hengstenberg im Physikalischen Institut in Freiburg vorgenommen.

Chemischer Teil.

Der Formaldehyd ist einmal als monomeres Produkt bekannt, als Gas, das sich bei — 21° verflüssigt und bei — 92° zu Kristallen erstarrt. Weiter kennt man das Trioxymethylen, einen kristallisierten Körper vom Schmelzpunkt 63 bis 64°, ferner das Tetraoxymethylen, das Kristalle vom Schmelzpunkt 112° bildet; beide sind unzersetzt löslich und flüchtig. Ausserdem existieren die Polyoxymethylene in einer Reihe von Modifikationen, die von Auerbach und Barschall[1]) hergestellt worden sind und sich in ihrem Verhalten gegen Reagenzien und in ihrer Zersetzlichkeit weitgehend unterscheiden. Sie werden als α-, β-, γ- und δ-Polyoxymethylene bezeichnet. In den drei ersten dieser Polymeren sind alle Formaldehydmoleküle gleichartig zu einer langen Kette gebunden, sie unterscheiden sich nur dadurch, dass verschiedene Gruppen R_1 und R_2 das Ende der Kette absättigen.

$$R_1-O-\overset{H_2}{C}-O-\overset{H_2}{C}-O-\overset{H_2}{C}-\,-\,-\,-\,-\,-\,O-\overset{H_2}{C}-O-R_2.$$

Das δ-Polyoxymethylen, auf das hier nicht weiter eingegangen werden soll, ist dagegen etwas anders konstituiert.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid konnten diese Ketten gespalten[2]) und in ein Gemisch von Polyoxymethylendiacetaten übergeführt werden. Es enthält flüssige und feste, lösliche und unlösliche Produkte und lässt sich durch fraktionierte Destillation und Kristallisation in einzelne Individuen trennen. Mit steigendem Formaldehydgehalt, also mit steigendem Molekulargewicht, nimmt bei diesen Polyoxymethylendiacetaten, wie bei anderen organischen Verbindungen, die Flüchtigkeit und weiter die Löslichkeit ab, während der Schmelzpunkt steigt. Die Herstellung völlig einheitlicher Produkte ist bei den Poly-

[1]) Vgl. Beilstein, 4. Aufl., S. 567.

[2]) Vgl. Diss. M. Lüthy, Zürich 1923; vgl. ferner Staudinger und M. Lüthy, Helv. **8**, 41 (1925).

oxymethylendiacetaten mit vielen Formaldehydgruppen ausserordentlich schwer, weil die Unterschiede in der Löslichkeit von benachbarten Gliedern nur sehr gering sind. Weiter zeigt ein Gemisch von verschiedenen Diacetaten keine Schmelzpunktsdepression, es schmilzt unscharf in der Mitte zwischen den Schmelzpunkten der reinen Produkte.

Tabelle der Oxymethylendiacetate.

Formel $CH_3.\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\left[-O-\overset{H_2}{C}-\right]_x-O.\overset{O}{\overset{\|}{C}}.CH_3$	Physikalische Konstanten	Zusammensetzung				Molekulargewicht		Löslichkeit in Äther
		Prozent CH_2O		Prozent $(CH_3.CO)_2O$		osmotisch	chemisch	
		gef.	ber.	gef.	ber.			
$x = 1$	Sdp. 164–165°, 760 mm	22·4	22·7	—	—	—	132	sehr gross
$x = 2$	„ 200–202°, 760 „	36·5	37·0	—	—	—	162	
$x = 2$	„ 100–105°, 12 „							
$x = 3$	„ 113–115°, 2 „	46·4	46·9	53·4	53·1	—	192	kontinuierliche Abnahme der Löslichkeit ↓
$x = 4$	„ 132–134°, 2 „	53·2	54·1	46·2	45·9	—	222	
$x = 5$	„ 160–165°, 0·4 „	60·4	59·5	39·8	40·5	—	252	
$x = 7$	„ 180–190°, 0·3 „	67·1	67·3	31·8	32·7	—	312	
	Schmp. etwa 15°							
$x = 8$	„ 32–34°	69·5	70·2	30·0	29·8	350	342	
$x = 9$	„ 45–47°	72·4	72·6	27·9	27·4	—	372	
$x = 10$	„ 52–53·5°	73·9	74·6	25·9	25·4	390	402	
$x = 11$	„ 64–65°	76·1	76·4	23·1	23·6	—	432	
$x = 12$	„ 73–75°	77·8	77·9	22·0	22·1	445	462	
$x = 14$	„ 83·5–85°	80·3	80·4	19·3	19·6	500	522	
$x = 15$	„ 90·5–92°	81·2	81·5	18·1	18·5	545	552	
$x = 16$	„ 94·5–96°	82·4	82·5	17·4	17·5	560	582	
$x = 17$	„ 105–109°	83·2	83·3	16·4	16·7	—	612	
$x = 19$	„ 107–109°	84·3	84·8	14·9	15·2	665	672	sehr gering
$x = 20$	„ 111–112°	85·2	85·5	14·5	14·5	—	702	
$x = 22$	„ 116–118°	86·0	86·6	13·1	13·4	—	762	
$x > 22$	„ 150–170°	92·7	—	7·0	—	—	1500	unlöslich

Anfangs zweifelten wir deshalb an der Möglichkeit der Herstellung ganz reiner Polyoxymethylendiacetate mit höherer Gliederzahl und waren der Meinung, dass die formaldehydreicheren Produkte mit den benachbarten Gliedern immer verunreinigt seien, so dass die Molekular-

gewichte nur Durchschnittswerte angeben. Die röntgenometrische Untersuchung im 2. Teil zeigte aber, dass häufig umkristallisierte Präparate rein oder fast rein zu erhalten sind. Diese festen, löslichen Polyoxymethylendiacetate werden in Kristallen erhalten, und zwar werden diese um so besser ausgebildet, je kleiner die Moleküle sind. Bei den Polyoxymethylendiacetaten wurde der Formaldehyd- und der Acetatgehalt bestimmt, so die Zusammensetzung ermittelt, und damit auf chemischem Wege das Molekulargewicht festgestellt. Wie die umstehende Tabelle zeigt, stimmen die so erhaltenen Werte völlig mit den auf osmotischem Wege bestimmten Molekulargewichten überein. Danach liegen in diesen Produkten wohldefinierte organische Verbindungen vor und nicht etwa Adsorptions- oder Molekülverbindungen von Essigsäureanhydrid an Polyoxymethylene.

Nach der Tabelle enthalten die formaldehydreichsten Produkte, die zu isolieren waren, 22 Formaldehydteilchen aneinander gebunden. In dem unlöslichen Rückstand liegt ein Gemisch von noch formaldehydreicheren Polyoxymethylendiacetaten vor, das aber infolge seiner Unlöslichkeit nicht mehr zu trennen ist. Durch Analyse lässt sich bei ihm lediglich ein Durchschnittsmolekulargewicht feststellen, und dieses entspricht einem Polyoxymethylendiacetat mit etwa 50 Formaldehyden.

In gleicher Weise wurden auch eine grössere Reihe Polyoxy-

Tabelle der Oxymethylendimethyläther.

Formel $CH_3 . O - \left[\overset{H_2}{C} - O\right]_x . CH_3$	Schmelzpunkt (°)	Zusammensetzung				Molekulargewicht		Löslichkeit in Äther
		Prozent CH_2O		Prozent CH_3OH				
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
$x = 6$	31—34	79·6	79·7	28·3	25·7	226	233	sehr gross
$x = 8$	49—51	83·9	83·6	22·4	—	286	272	kontinuierlich abnehmend ↓
$x = 10$	65—67	86·7	86·5	18·5	—	346	—	
$x = 11$	71—73	87·8	87·8	17·0	17·2	376	360	
$x = 12$	78—80	88·7	88·5	15·8	—	406	406	
$x = 13$	89—91	89·5	89·6	14·7	14·8	436	445	
$x = 14$	101—104	90·1	90·1	13·7	—	466	—	
$x = 15$	109—111	90·7	90·5	12·9	—	496	—	
γ-Polyoxymethylen $x > 50$	Sublimation bei 170°	98·0	97·9	2·4	1·7	2300	—	keine

methylendimethyläther hergestellt und zwar durch Einwirkung von Methylalkohol und Schwefelsäure auf die Polyoxymethylene.

Auch bei der Darstellung der Äther wurde ein unlöslicher Rückstand erhalten, der aus untrennbaren höhermolekularen Dimethyläthern besteht. Das γ-Polyoxymethylen, das nachher noch besprochen wird, ist ein Gemisch von sehr hochmolekularen Polyoxymethylendimethyläthern.

Die röntgenometrische Untersuchung der kristallisierten Abbauprodukte ist im 2. Teil beschrieben. Sie hatte das wesentliche Ergebnis, dass die Polyoxymethylendiacetate, wie die Polyoxymethylendimethyläther ein gemeinsames Bauprinzip haben. Die langen Moleküle sind parallel in regelmässigen Abständen gelagert, wie sich an sehr starken Interferenzringen erkennen lässt. Ausserdem macht sich aber auch ihre Länge durch besondere Interferenzringe bemerkbar. Es bildet sich eine weitere Schichtung aus, deren Ebene zu der Richtung der Molekülaxen senkrecht steht und die der Länge der Moleküle entspricht. Die bei verschiedenen Produkten errechnete Molekülgrösse stimmt mit der auf chemischem und osmotischem Wege gefundenen überein, und so ergibt sich eine weitere wichtige Bestätigung dafür, dass die Polyoxymethylene wohl definierte Verbindungen sind. Den Chemiker interessiert dabei die Bemerkung, dass die röntgenometrische Methode Genaueres als die chemische bzw. die osmotische leisten konnte. Ein Produkt, das auf Grund der chemischen Untersuchung als Hexadekaoxymethylendiacetat bezeichnet wurde, sollte nach der röntgenometrischen 17 Formaldehydgruppen enthalten; eine nochmalige genauere Analyse bestätigte diesen Befund.

Wir sehen also, dass durch Abbau der Formaldehydketten, die in den Polyoxymethylenen vorliegen, schon sehr hochmolekulare, formaldehydreiche Spaltstücke erhalten werden können. Daraus, wie auch aus einem Vergleich sonstiger physikalischer Eigenschaften, wie Löslichkeit und Flüchtigkeit, kann man schliessen, dass die unlöslichen und hoch schmelzenden Polyoxymethylene eine noch viel grössere Zahl von Formaldehydteilchen in ihren Molekülen gebunden enthalten. In den Polymeren liegen dabei wieder keine einheitlichen Stoffe vor, also nicht etwa Produkte von gleicher Molekülgrösse, sondern Gemische, deren Trennung infolge der Unlöslichkeit nicht möglich ist; eine chemische Untersuchung derartiger Produkte kann nur ein Durchschnittsmolekulargewicht ergeben. Bei dieser Auffassung lassen sich auch die Unterschiede der verschiedenen von Auerbach und Barschall gefundenen Polyoxymethylenmodifikationen in einfacher Weise erklären

und durch Formeln im Sinne der Kekuléschen Strukturlehre wiedergeben. Es liegen eben nicht etwa, wie früher angenommen wurde, verschiedene reine Polyoxymethylene vor, sondern wir haben es mit verschiedenen chemischen Verbindungen zu tun, die sich dadurch unterscheiden, dass die Endvalenzen der Formaldehydketten verschieden substituiert sind. Der Paraformaldehyd ist wie das α-Polyoxymethylen ein Polyoxymethylenhydrat bzw. ein Gemisch von Polyoxymethylenhydraten, und zwar enthält der Paraformaldehyd kleinere Moleküle als das α-Polyoxymethylen und ist entsprechend reaktionsfähiger. Das β-Polyoxymethylen, das durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Formaldehyd hergestellt wird, ist ein Schwefelsäureester dieses Polyoxymethylenhydrates; seine besondere Reaktionsfähigkeit beruht auf dem Schwefelsäuregehalt. Das γ-Polyoxymethylen, bei dessen Darstellung Methylalkohol zugegen sein muss, ist endlich ein Polyoxymethylendimethyläther; es zeichnet sich durch Reaktionsträgheit aus. Von Natriumsulfit wird es im Gegensatz zu den anderen Polyoxymethylenen nicht aufgelöst. Hier bestätigt sich die allgemeine Erfahrung der organischen Chemie, dass Äther beständiger sind als Alkohole. Beim δ-Polyoxymethylen ist eine Umlagerung eingetreten, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. Bei allen Produkten ist der Polymerisationsgrad ein sehr hoher; es sind mindestens 50, wahrscheinlich aber über 100 Formaldehydmoleküle gleichartig aneinander gebunden.

Formeln der Polyoxymethylenderivate.

Bezeichnung	Formel	Verhalten in Sulfitlösung
α	$\underline{H-O}-\overset{H_2}{C}-O-\left[\overset{H_2}{C}-O-\right]_x\overset{H_2}{C}-O-\underline{H}$	Auflösung
β	$\underline{HSO_3-O}-\overset{H_2}{C}-O-\left[\overset{H_2}{C}-O-\right]_x\overset{H_2}{C}-O-\underline{H}$	Auflösung
γ	$\underline{CH_3-O}-\overset{H_2}{C}-O-\left[\overset{H_2}{C}-O-\right]_x\overset{H_2}{C}-O-\underline{CH_3}$	bleibt unverändert

Die verschiedenen Polyoxymethylenderivate unterscheiden sich in ihrem physikalischen Verhalten sehr wenig, da dafür der Formaldehydteil der Ketten bestimmend ist. Dagegen bewirken die charakteristischen Substituenten am Ende der langen Ketten gewisse chemische

Unterschiede. Gleiche Erfahrungen macht man allgemein in der organischen Chemie bei höhermolekularen Verbindungen; so haben Derivate von sehr hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen ein gleiches paraffinähnliches Aussehen; dagegen treten chemische Unterschiede auf, je nachdem der Paraffinkohlenwasserstoff an eine Alkohol-, Äther- oder Säuregruppe gebunden ist.

Sämtliche Polyoxymethylene sind kristallisiert und geben identische Debye-Scherrer-Ringe. Danach haben alle diese Produkte trotz ihrer chemischen Unterschiede ein gleiches Bauprinzip und es ist wesentlich, dass die chemischen Unterschiede im Bau dieser festen Körper sich durch eine röntgenometrische Untersuchung nicht erkennen lassen. In den festen Polymeren sind also die Formaldehydteilchen in allen Fällen gleich angeordnet; die wenigen für die chemischen Reaktionen wichtigen Gruppen können den Kristallbau nicht beeinflussen. Die hochmolekularen Polyoxymethylenderivate zeigen dabei dieselben Interferenzringe, wie sie bei den niedermolekularen löslichen Produkten auftreten, wir haben also in allen Polyoxymethylenderivaten eine gleichartige Anordnung der Individualgruppen.

Die hochmolekularen unlöslichen Produkte unterscheiden sich von den niedermolekularen nur dadurch, dass Moleküle nach der röntgenometrischen Methode nicht mehr zu erkennen sind, denn einmal sind diese zu gross und weiter auch nicht einheitlich, und so können sich Schichtungen senkrecht zu den langen Molekülenachsen nicht mehr ausbilden. Dagegen lagern sich die Makromoleküle verschiedener Grösse noch parallel und in gleichen Abständen. Die röntgenometrische Untersuchung ergab weiter, dass zwei Formaldehydteilchen in den Polyoxymethylenen zusammengehören. Es könnte dies der Individualgruppe Bergmanns entsprechen. Bei der Aufspaltung von Polyoxymethylenderivaten beobachtet man auch das Auftreten von Dioxymethylenderivaten, z. B. bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf α-Polyoxymethylen[1]. Man kann aber weder aus den chemischen noch aus den röntgenometrischen Untersuchungen folgern, dass der Diformaldehyd gewissermassen der Grundkörper der Polyoxymethylene sei, so dass dieser eine Individualgruppe nach Bergmann darstelle, die infolge besonderer Gitterkräfte die unlöslichen Produkte aufbaue.

Diese Befunde sind für die Frage der Konstitution der hochpolymeren Stoffe bedeutungsvoll, denn man kann daraus ohne weiteres den Schluss ziehen, dass man bei solchen kristallisierten Produkten

---

[1] Staudinger und Lüthy, Helv. 8, 41 (1925).

nach der röntgenometrischen Methode wohl die Grösse des Elementarkörpers feststellen kann, dass aber über die Grösse der Moleküle im Sinne der organischen Strukturlehre bei diesen organischen Hochpolymeren nichts ausgesagt werden kann. Die Karrer-Bergmannsche Auffassung lässt sich deshalb für die Erklärung des Aufbaus der Polyoxymethylene nicht anwenden. Formaldehyd kann nämlich den Formaldehydkristall vom Schmelzpunkt — 92° aufbauen. Hier sind die Gitterkräfte zwischen den einzelnen Molekülen sehr schwach, es sind Kristallgitterkräfte. Weiter ist Formaldehyd auch der Grundkörper der kristallisierten Polyoxymethylene, aber hier betätigen sich Gitterkräfte von der Grössenordnung normaler chemischer Valenzen. Nach der Karrer-Bergmannschen Auffassung müsste man eine neue Art von Isomerie bei diesen organischen Molekülen annehmen; denn ein und derselbe Grundkörper, der Formaldehyd, müsste verschiedene Gitterkräfte besitzen. Diese Anschauung ist für die Polyoxymethylene durch den Nachweis der Polymerisation und das Vorhandensein von Makromolekülen widerlegt.

Die Beobachtungen an den Polyoxymethylenen lassen Schlussfolgerungen auf den Bau der Zellulose zu. Die Bestimmung des Elementarkörpers nach der Debye-Scherrer-Methode sagt demnach nichts über die Grösse des Moleküls aus. Diese ist auch heute unbekannt. Dass die Zellulose kristallisiert ist, ist kein Beweis dafür, dass sie, wie Karrer und Bergmann angenommen haben, aus kleinen Molekülen aufgebaut sei, und dass die klassischen Methoden der organischen Chemie für ihre definitive Konstitutionsaufklärung versagen. Es ist wahrscheinlich, dass die Zellulose wie der polymere Formaldehyd sehr hochmolekular ist; Unterschiede in den verschiedenen Zelluloseartenkönnen dann in Zukunft eventuell auf chemische Weise erklärt werden, nämlich wie es bei den Polyoxymethylenmodifikationen gelungen ist durch den Nachweis verschiedener Endgruppen und verschiedener Molekülgrösse. Bei dieser Auffassung ist die chemische Erforschung der Zellulose und der anderen hochmolekularen Substanzen nicht etwa beendet, wenn der Grundkörper, die Individualgruppe, aufgeklärt ist. Bei der Annahme der hochmolekularen Natur ist die Zellulosechemie im Gegenteil in den allerersten Anfängen. Eine grosse Menge von Möglichkeiten im Bau von Zellulosemolekülen stehen offen und können schliesslich eine Aufklärung des Verhaltens der verschiedenen Zellulosesorten geben. Es muss also hier eine mehr kolloid-chemische statt einer kolloid-physikalischen Untersuchung einsetzen.

Einen Unterschied zeigt allerdings die Zellulose gegenüber den

bisher beschriebenen Polyoxymethylenmodifikationen, und der besteht darin, dass sie eine Faser ist, die dadurch zustande kommt, dass die Kristallite regelmässig längs einer Achse angeordnet sind. Aber auch ein Polyoxymethylenderivat konnte schliesslich in solcher Faserstruktur erhalten werden.

Das β-Polyoxymethylen, also der Schwefelsäureester des Polyoxymethylenhydrates, geht beim längeren Stehen in γ-Polyoxymethylen, also in Polyoxymethylendimethyläther über. Dabei bewirkt die Schwefelsäure eine Cannizzarosche Umlagerung einiger Formaldehydmoleküle unter Bildung von Methylalkohol, der dann das γ-Produkt liefert.

$$H-O-\overset{O\ O}{\underset{}{S}}-O-\overset{H_2}{C}-O-\overset{H_2}{C}-O-\overset{H_2}{C}-\ -\,-\,-\,-\,-\,-\,-\ O-\overset{H_2}{C}-O\overset{O}{S}{=}O\ \ (OH)$$

$$\downarrow$$

$$CH_3-O-\overset{H_2}{C}-O-\overset{H_2}{C}-O-\overset{H_2}{C}-\ -\,-\,-\,-\,-\,-\ O-\overset{H_2}{C}-OCH_3.$$

Die gleiche Umwandlung kann man auch bei der vorsichtigen Zersetzung von β-Polyoxymethylen im Vakuum erhalten. Dabei setzt sich das γ-Derivat am kühlen Ende des Rohres entweder in einer kompakten, faserigen Masse ab; es kann aber auch in langen haarartigen Gebilden, die das ganze Rohr durchziehen, erhalten werden (vgl. Fig. 2). Das so erhaltene γ-Derivat zeichnet sich durch besondere Beständigkeit aus. Nach der röntgenometrischen Untersuchung zeigt es, wie die Zellulose, Faserstruktur, also eine Anordnung der Kristallite längs einer Achse. Die Bildung des γ-Polyoxymethylens erfolgt hier direkt aus dem gasförmigen Formaldehyd. Mit der Einführung der Formaldehydteilchen in das Kristallgitter erfolgt gleichzeitig die chemische Bindung. Dadurch ist der regelmässige Bau der Faser möglich. Auch die Bildung der Zellulosefaser dürfte in gleicher Weise zustande kommen[1]); die Glukoseanhydridmoleküle lagern sich in einem Kristallgitter ein, wobei gleichzeitig die bis jetzt unbekannte Bindung zwischen den einzelnen Grundmolekülen eintritt.

Die besonderen Eigenschaften der Faserstoffe, wie der ähnlicher hochmolekularer Stoffe, dürfte darauf beruhen, dass sie aus Makromolekülen bestehen, die regelmässig angeordnet sind. Bilden sich die Makromoleküle dagegen in Lösungen aus, und wird der feste Stoff erst

[1]) So finden hier die Auffassungen Habers über die Bildung der Zellulose und ähnlicher kristallisierter organischer Materie eine Bestätigung. Ber. **55**, 1732 (1922).

nachträglich z. B. durch Entfernen des Lösungsmittels ausgeschieden, dann kann nur eine unregelmässige Anordnung der grossen Moleküle zu einer amorphen Substanz eintreten. Solche amorphen Produkte werden ja meistens bei der Bildung der Hochpolymeren beobachtet. Die Makromoleküle können mit langen Stäben, z. B. Streichhölzern, verglichen werden; diese können unregelmässig durcheinander liegen oder auch parallel angeordnet sein; dabei ist immer zu betonen, dass bei der parallelen Anordnung die einzelnen Stäbe unter sich nicht gleiche Länge zu haben brauchen.

Röntgenometrischer Teil.

Die hochpolymeren Polyoxymethylene liefern, wenn sie in Pulverform von der Röntgenstrahlung einer Kupferantikathode durchstrahlt werden, ein Debye-Scherrer-Diagramm mit auffallend scharfen

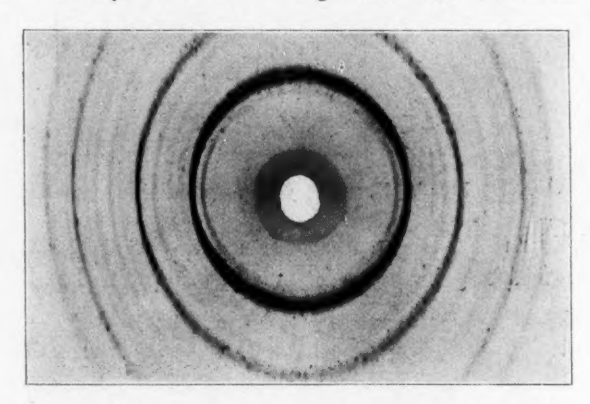


Fig. 1. Debye-Scherrer-Diagramm eines hochpolymeren Polyoxymethylens.

Ringen, wodurch bewiesen wird, dass sie aus ziemlich grossen Kristalliten bestehen. Dabei ist besonders bemerkenswert, dass alle Polyoxymethylene, wenn sie chemisch auch noch so sehr voneinander verschieden sind, genau dasselbe Röntgendiagramm geben. Fig. 1 zeigt das mit einem Paraformaldehyd (Polyoxymethylenhydrat) gewonnene Diagramm. Man sieht innen einen sehr schwarzen Ring und weiter aussen noch drei ziemlich starke Ringe. Obwohl die Strahlung durch ein dünnes Nickelblech gefiltert wurde, sind die Ringe noch von je einem schwächeren Ring begleitet, welcher der K_β-Strahlung seine Entstehung verdankt. Ausserdem sind noch mehrere schwache Ringe deutlich zu sehen.

Wie auf S. 434 beschrieben worden ist, lässt sich eine der hochpolymeren Substanzen, nämlich das γ-Polyoxymethylen, durch eine Art Sublimation im Vakuum herstellen und bildet dann feine Fasern, die



Fig. 2. Faseriges γ-Polyoxymethylen.

auf der gekühlten Glasfläche ungefähr senkrecht stehen. Fig. 2 zeigt das Bild dieser faserigen Substanz im Mikroskop. In Fig. 3 ist das mit

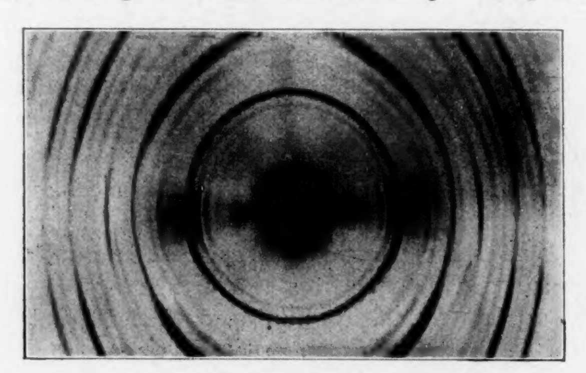


Fig. 3. Faserdiagramm des γ-Polyoxymethylens.

der faserigen Substanz gewonnene Röntgendiagramm wiedergegeben. Der innere sehr schwarze Ring hat seine maximale Schwärzung in der Äquatorialzone. Da bei dieser Aufnahme ziemlich lange exponiert

worden ist, sieht man ihn hier von einem ganzen Spektrum mit mehreren Linien, die wir leicht identifizieren konnten, begleitet. In derselben Äquatorialzone liegen noch die Maxima zweier schwächerer Ringe, von denen der erste auch in der Reproduktion sehr deutlich sichtbar ist. Wir wollen diese Zone, auf der uns nun also drei Flächen gegeben sind, als die Prismenzone wählen. Auf zwei beiderseits gleich weit von der Äquatorialzone ihr parallel laufenden Linien (also auf der ersten Schichtlinie) liegen die Maxima von drei starken Ringen, wir werden sie als die Reflexe von Pyramidenflächen ansehen. Ausserdem sind noch mehrere schwache Reflexe zu sehen, welche wir ebenfalls als von Pyramidenflächen herrührend deuten müssen. Endlich ist von einem äusserst schwachen Reflex des Debye-Scherrer-Diagramms, den man auf dem Original der Fig. 1 noch eben sieht, auf dem Faserdiagramm, trotz der langen Exposition nicht die geringste Spur vorhanden, offenbar gehört er also zu einer Fläche, die zu der Prismenzone nahezu senkrecht steht, d. h. beinahe (oder genau?) der Basis parallel liegt. Wenn man die Glanzwinkel der Prismenflächen miteinander vergleicht, so erkennt man, dass sie eine hexagonale Symmetrie anzeigen. Wir wählen das Achsenkreuz so, dass der innere schwarze Ring der Prismenfläche (1 1 0) und wegen der hexagonalen Symmetrie, zugleich der Fläche (0 2 0) zugehört. In der folgenden Tabelle sind für die sieben eben aufgezählten Reflexe die halben Glanzwinkel, ihre Sinusse, deren Quadrate und die sich daraus ergebenden Flächenindizes aufgeführt:

Zone	Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	Indizes
0	sehr stark	11·25°	0·1951	0·03806	(1 1 0) = (0 2 0)
1	stark	17·0°	0·2924	0·0855	(1 1 1) = (0 2 1)
0	schwach	19·8°	0·3387	0·1146	(1 3 0) = (2 0 0)
0	sehr schwach	23·0°	0·3907	0·1526	(2 2 0) = (0 4 0)
1	ziemlich stark	23·6°	0·4003	0·1602	(1 3 1) = (2 0 1)
∞	äusserst schwach	25·85°	0·4360	0·1902	(0 0 2) ?
1	mittelmässig	26·5°	0·4462	0·1985	(2 2 1) = (0 4 1)

Als quadratische Form diente uns bei der Berechnung:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 285{\cdot}3 \cdot 10^{-4} \cdot h^2 + 95{\cdot}1 \cdot 10^{-4} \cdot j^2 + 474{\cdot}5 \cdot 10^{-4} \cdot k^2,$$

wobei $285{\cdot}3 = 3 \cdot 95{\cdot}1$. Dies ist die Form eines hexagonalen Gitters. Wir wollen aber keineswegs behaupten, dass die Gitterstruktur, welche die beobachteten Reflexe liefert, wirklich hexagonal ist, sie könnte auch trigonal sein oder auch die Symmetrie einer Hemiedrie des

trigonalen Systems haben. Um diese Frage zu entscheiden, wird man vor allem die in der Tabelle noch nicht aufgeführten schwachen Ringe des Debye-Scherrer-Diagramms hinzuziehen müssen. Die genauere Untersuchung dieser Reflexe behalten wir uns vor. Jedenfalls können wir in erster Näherung im folgenden so rechnen, als ob das Netz der Elementarteilchen, aus denen sich die Polyoxymethylene aufbauen, hexagonal wäre. Aus den Faktoren der quadratischen Form für $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ und aus der Wellenlänge der Kupfer-K_α-Strahlung (1·54 Å) ergeben sich für die Elementarzelle und für das Molekularvolumen:

Kante a	Kante b	Kante c	Elementarvolumen	Molvolumen
4·56 Å	7·89 Å	3·54 Å	$127 \cdot 10^{-24}$ cm³	77·0 cm³.

Das Molvolumen ist durch Multiplikation mit der Loschmidtschen Zahl $0{\cdot}606 \cdot 10^{-24}$ berechnet. Das spezifische Gewicht der Substanzen schwankt ein wenig mit der chemischen Natur, weicht jedoch von 1·48 nicht mehr als etwa 1% nach oben oder unten ab. Wenn wir mit diesem Mittelwert rechnen, so bekommen wir für das Molekulargewicht der Elementarteilchen $1{\cdot}48 \cdot 77{\cdot}0 = 114$. Andererseits ist $(CH_2O) = 30$, der Wert von 4 CH_2O liegt also nur um etwa 5% über dem aus dem Kristallgitter berechneten. Wir haben also das Resultat gewonnen: In einer Elementarzelle sind immer 4 Teilchen CH_2O enthalten. Dass wir das Gewicht des Teilchens um 5% zu klein gefunden haben, mag sich wohl daraus erklären, dass zwischen den einzelnen Kristalliten, aus denen sich jedes Körnchen der Substanz zusammensetzt, kleine Lücken bleiben, und dass wir demnach mit einem etwas zu kleinen Wert des spez. Gewichts gerechnet haben. Aus der oben gegebenen Tabelle der Netzebenen ist weiter ersichtlich, dass $h+j$ stets eine gerade Zahl ist. Das Gitter ist demnach auf der Basisfläche zentriert, die Anordnung auf der Basisfläche wird durch Fig. 4 schematisch dargestellt.

Ein besonders auffallendes Merkmal ist endlich noch, dass von der Basis erst der Reflex zweiter Ordnung vorzukommen scheint, auch dieser ist noch fraglich. Man kann sich von dieser Tatsache, soviel wir sehen, nicht anders Rechenschaft geben, als indem man annimmt, dass die Ketten $-O-C-O-C-$ längs der zu den Prismenflächen parallel gehenden Geraden, deren Durchschnitte die Punkte in Fig. 4 darstellen, angeordnet sind, und zwar so, dass auf die Elementarkantenlänge $c = 3{\cdot}54$ Å immer zwei $-O-C$-Gruppen kommen. Daher könnte die Basis frühestens in zweiter Ordnung auftreten und auch der Reflex (0 0 2) müsste noch äusserst schwach sein, weil die Methylengruppe CH_2 und

das Sauerstoffatom O nahezu gleiches Reflexionsvermögen haben. Man muss erwarten, dass erst der Reflex (0 0 4) deutlich auftritt. Diese Folgerung haben wir bisher noch nicht nachgeprüft. In der beschriebenen Anordnung kommen nun in der Tat, wie man leicht sieht, auf jede Elementarzelle 4 (CH_2O)-Gruppen.

Wir haben so das folgende Bild von der Struktur der hochpolymeren Oxymethylenkörper gewonnen:

Die Moleküle der Polyoxymethylene sind ausserordentlich langgestreckte Gebilde, die sich in der Richtung der Prismenkante erstrecken. An ihnen entlang folgen in regelmässiger Abwechslung aufeinander $CH_2—O—CH_2—O$, so zwar, dass zwei aufeinanderfolgende CH_2O-Gruppen um die Längsachse um 180° gegeneinander verdreht sind und erst die dritte Gruppe wieder mit der ersten gleich liegt, mit ihr also durch eine Translation zur Dekkung gebracht werden kann. Die einzelnen fadenförmigen Moleküle sind nebeneinander ganz regelmässig angeordnet, einen Querschnitt durch die Anordnung zeigt Fig. 4, in der die einzelnen Netzpunkte die Durchschnitte der Molekülfäden bedeuten, der kleinste Abstand eines Fadens von seinen Nachbarn von Mitte zu Mitte beträgt 4·56 Å. Somit bilden die CH_2-Teilchen und die O-Atome die Netzpunkte eines sehr genau ausgebildeten Raumgitters, und dieses Atomgitter liefert die scharfen Röntgenreflexe, die man an allen hochpolymeren Polyoxymethylenen beobachtet.

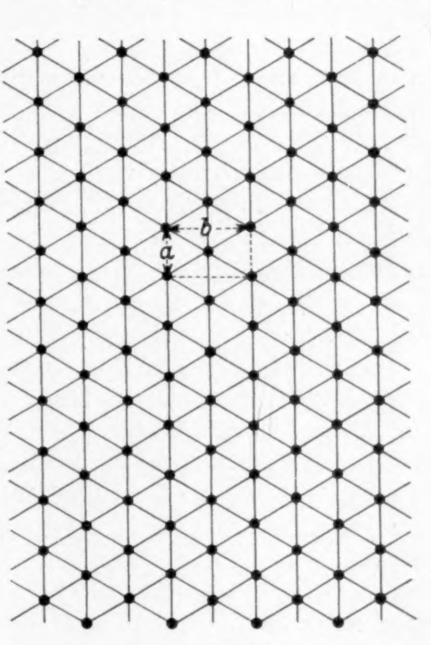


Fig. 4. Basis-Netzebene eines Polyoxymethylens.

Es sei hier noch besonders darauf hingewiesen, dass nach diesem Befund der Röntgendiagramme im Einklang mit den im ersten Teil geschilderten chemischen Tatsachen die langen Gebilde längs der zu der Prismenachse parallelen Linien als lange Moleküle angesprochen werden müssen, nämlich als Gebilde, deren Bausteine unter sich durch

ganz andere, viel grössere Kräfte verkettet sind, als mit den Teilchen der Nachbargebilde. Das geht daraus hervor, dass in der Längsrichtung dieser langen Gebilde auf 3·54 Å nicht weniger als 4 Atome $-O-C-O-C-$ kommen, während der Abstand zu den nächsten Nachbarn von Mitte zu Mitte gemessen 4·56 Å beträgt. Freilich dürfen wir nach dem oben Gesagten nicht etwa denken, dass die Atome des Molekülfadens $-O-C-O-C-$ in einer geraden Linie aneinander gereiht sind, das wäre auch mit der Grösse der Atome nicht vereinbar. Aber — das sei hier besonders betont — die ausserordentliche Intensität des Reflexes der Prismenfläche (1 1 0) = (0 2 0) lässt sich nur dann verstehen, wenn die Atome der Reihe $-O-C-O-C-$ sehr dicht an eine zur Prismenachse parallel gehende Mittellinie angeschmiegt sind, und wenn quer dazu zwischen den verschiedenen Reihen grössere leere Räume frei bleiben.

Diese Vorstellungen werden auf das beste bestätigt durch die Ergebnisse an Körpern, deren Moleküle zwar auch Polyoxymethylene sind, in denen aber die Anzahl der CH_2O-Gruppen noch mässig und nach bekannten Methoden feststellbar ist. Wir haben eine grössere Zahl der in der Tabelle auf S. 428 aufgeführten Oxymethylendiacetate und zwei Oxymethylendimethyläther (S. 429) untersucht.

Wir wollen zuerst die Röntgendiagramme von einigen sehr sorgfältig gereinigten Präparaten beschreiben, in denen also nur, oder doch fast nur, Moleküle von gleicher Länge vorhanden sind. Wir haben von den Diacetaten eine grössere Zahl solcher Präparate in Händen gehabt, in denen die Zahl der CH_2O-Gruppen von 9 bis 19 variierte. Zunächst war bei allen diesen Körpern festzustellen, dass sie dasselbe Ringsystem lieferten, das wir schon an den hochpolymeren Produkten kennen gelernt haben. Ein Unterschied fällt allerdings sehr in die Augen: die Ringe, welche von den Reflexen der Pyramidenflächen (1 1 1) (1 3 1) (2 2 1) herrühren, sind bei diesen niedrigen Polymeren verwaschen und blass, im Vergleich mit den sehr scharfen Ringen der hochpolymeren Substanzen. Und zwar werden diese Ringe um so verwaschener und blasser, je kleiner die Zahl der in einem Molekül vorhandenen CH_2O-Gruppen ist. Zur Erläuterung des Gesagten mögen die beiden Diagramme von zwei sehr reinen Substanzen $(CH_3 . CO)_2 . O . (CH_2O)_n$ dienen, die in Fig. 5 ($n = 15$) und in Fig. 6 ($n = 9$) wiedergegeben sind.

Im Gegensatz zu den drei äusseren Ringen bleibt der innere Ring, der durch die Reflexe von den Prismenflächen (1 1 0) = (0 2 0) erzeugt wird, bei allen diesen Körpern ebenso intensiv schwarz, wie bei den

hochpolymeren Körpern. Aber man erkennt doch, dass dieser Ring bei kleiner werdendem Moleküle sich immerhin etwas verbreitert. So ist er schon in Fig. 5 deutlich ein klein wenig breiter als in Fig. 1. Schliesslich,

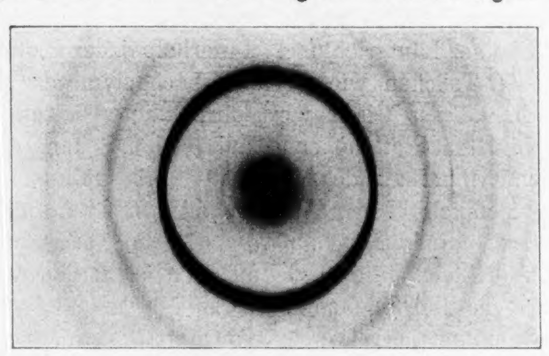


Fig. 5. 15-Oxymethylendiacetat. Debye-Scherrer-Diagramm.

wenn die Zahl der CH_2O-Teilchen im Molekül auf 9 heruntergeht, spaltet er sich ganz deutlich, wie Fig. 6 zeigt, in zwei scharfe Ringe.

Endlich zeigen aber diese Körper, deren Moleküle alle gleich lang sind, noch eine neue, sehr charakteristische Erscheinung im Röntgenbild: Der Zentralfleck ist von einer Anzahl enger, dicht aufeinanderfolgender

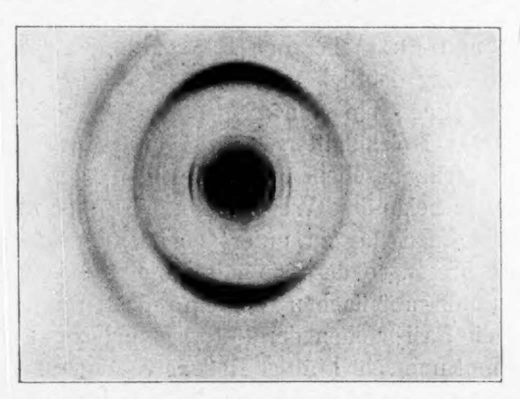


Fig. 6. 9-Oxymethylendiacetat. Reflex von Kriställchen, deren Basisfläche nahezu dem Röntgenstrahlenbündel parallel liegt.

Ringe umgeben. Man sieht diese Ringe in Fig. 5 ziemlich schwach, in Fig. 6 aber sehr deutlich.

Alle diese Tatsachen werden verständlich, wenn man bedenkt, dass die Körper mit lauter gleichen Molekülen ein richtiges Molekular-

gitter haben müssen. Eine grössere Anzahl von genau gleich langen Molekülen legt sich in der durch Fig. 4 dargestellten Anordnung zu einer von zwei parallelen Ebenen begrenzten Platte aneinander. Indem nun auf eine derartige Platte immer eine weitere aufgelegt wird, wächst der Kristall in seiner Längsrichtung. Innerhalb jeder Platte bilden die CH_2- und die O-Teilchen wie bei den hochpolymeren Körpern ein Raumgitter, aber dieses Gitter wird durch die von den Endgruppen ($CH_3 . CO$) gebildeten Plattenebenen auf beiden Seiten abgeschnitten. Wir haben somit innerhalb des Molekulargitters auch noch Atomgitter, aber nur von ziemlich kleiner Ausdehnung. Diese Atomgitter liefern dieselben Reflexe, die wir schon von den hochpolymeren Körpern kennen. Aber je kleiner die Ausdehnung der einzelnen Atomgitter ist, d. h. je kürzer die Moleküle sind, um so blasser und verwaschener werden die von ihnen herrührenden Ringe.

Die Netzebenen der Prismenfläche (110) = (020), welche den ausserordentlich schwarzen Ring liefern, sind dem Molekulargitter und dem Atomgitter gemeinsam. Es ist daher nicht zu verwundern, dass dieser Ring auch bei den niedrigeren Polymeren seine Intensität behält. Aber offenbar beeinflussen die beiden Essigsäuregruppen an den Enden der Moleküle die Gitterkräfte in der Weise, dass die durch Fig. 4 dargestellte hexagonale Symmetrie verloren geht. Je kürzer die Moleküle werden, um so mehr tritt ein Unterschied in den Netzebenenabständen der Flächen (1 1 0) und (0 2 0) hervor. So spaltet sich schliesslich der schwarze innere Ring deutlich in zwei.

Die kleinen Ringe um den Zentralfleck endlich bezeugen das Vorhandensein des Molekülgitters. Sie rühren von der Basisfläche, also von den Begrenzungsebenen der Molekülplatten her. Man kann diese Ringe in der bekannten Weise dadurch stärker bekommen, dass man eine dünne Lage der zu untersuchenden Substanz gegen eine ebene Unterlage presst, so dass sie haften bleibt und nun die Röntgenstrahlen an ihr unter ganz flachen Winkeln reflektieren lässt. Durch den Druck werden die Basisflächen der Unterlage nahezu parallel gerichtet, und man bekommt nun sehr kräftige Reflexe von ihnen. Ähnlich ist das Bild der Fig. 6 entstanden. Die Substanz hatte sich an der Wandung des Reagenzglases als eine nicht sehr dicke Haut abgesetzt, die aus lauter kleinen Kristallschüppchen zusammengesetzt zu sein schien. Diese Haut wurde in kleinen Stücken losgelöst, und ein Stückchen Haut wurde in der Debye-Scherrer-Kamera so orientiert, dass seine Oberfläche ungefähr parallel mit dem aus einem engen Spalt austretenden Röntgenstrahlenbündel war. Man sieht nun deutlich die Basisringe

in den vier ersten Ordnungen (zum Teil noch begleitet von einem Eisen-$K\alpha$-Ring), sie sind in der Zone des Äquators besonders stark ausgeprägt, um die Pole herum fehlen sie aber gänzlich. Die blättchenartigen kleinen Kristalle haben sich also so ausgeschieden, dass ihre Basisfläche zu der Wandung des Glases parallel lag. Interessant ist an der Fig. 6, dass der Prismendoppelring (1 1 0) und (0 2 0) sich gerade umgekehrt verhält wie die Basisringe. Er ist in der Polgegend sehr schwarz[1]), am Äquator dagegen ziemlich schwach. Es ist dies eine schöne Bestätigung dafür, dass die Prismenachse auf der Basis senkrecht steht.

Die vier Basisringe folgen in genau gleichen Abständen und sind sehr scharf ausgebildet. Die Messung liefert für den Abstand der Basisnetzebenen den Wert 25·3 Å. Dieselbe Messung haben wir noch an mehreren kristallisierten Substanzen von der Zusammensetzung $(CH_3CO)_2 . O . (CH_2O)_n$ ausgeführt. Es ergab sich:

für $n =$	9	10	12	15	17	19
der Abstand	25·3	26·8	31·4	36·5	40·4	43·5.

Fig. 7 stellt die Resultate graphisch dar. Man sieht, dass die Dicke der Molekülplatten, d. h. die Länge der Moleküle, innerhalb der Fehlergrenzen proportional mit der Zunahme der Zahl der (CH_2O)-Teilchen im Molekül wächst. Jedem neuen CH_2O-Teilchen entspricht eine Verlängerung des Moleküls von rund 1·8 Å. Aus dem Debye-Scherrer-Diagramm der hochpolymeren Substanzen haben wir gesehen, dass in ihnen die Länge eines CH_2O-Teilchens in Richtung der Prismenachse 3·54 : 2 = 1·77 Å betrug. Die Ungenauigkeit der Messungen der Basisringe ist bei den meisten Substanzen so gross, dass der Unterschied von 1·8 gegen 1·77 durchaus innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Wir sehen hierin eine Bestätigung dafür, dass die Moleküle der niedrigeren Polymeren aus den

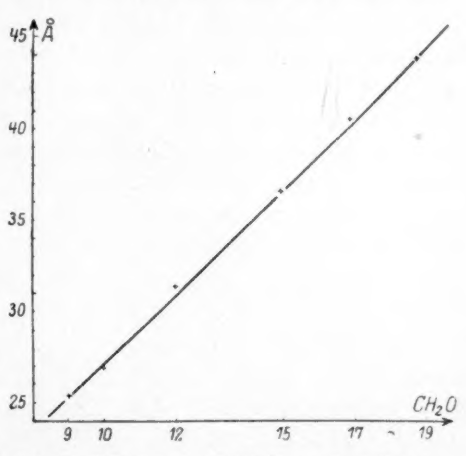


Fig. 7. Längen der Moleküle einiger Polyoxymethylendiacetate.

[1]) Die Verbreiterung in der Polgegend rührt davon her, dass als Diaphragma für die Röntgenstrahlen ein kleiner vertikaler Spalt benutzt wurde.

CH_2O-Teilchen ebenso aufgebaut sind wie die der hochpolymeren Substanzen. Ferner können wir sagen, dass die Endgruppen (CH_3CO) in den Kristallen der niedrigen Polymeren immer ungefähr denselben Platz beanspruchen.

Wie gross der für diese Endgruppen notwendige Platz ist, ergibt sich durch einen Vergleich der ganzen Länge des Moleküls mit der Länge 1·77 Å eines CH_2O-Teilchens. Wir finden für $n = 15$ das Verhältnis 36·5 : 1·77 = 20·6. Der Platz, der auf den beiden Seiten einer Basisnetzebene von $CO.CH_3$ und $CH_3.CO.O$ zusammen beansprucht wird, ist also 5·6mal so gross wie der von einer CH_2O-Gruppe eingenommene Platz oder 9·9 Å. Derselbe Wert ergibt sich natürlich auch für die anderen Verbindungen. Die Lücken zwischen den aus den Molekülen gebildeten Platten machen sich deutlich in dem geringeren spezifischen Gewicht der niedrigen Polymeren bemerkbar. Es ergab sich für:

$n =$	9	15	19	∞
das spez. Gewicht $s =$	1·353	1·364	1·39	1·48

Diese spez. Gewichte stimmen mit der röntgenometrisch ermittelten Grösse des Elementarvolumens gut überein. So ist für $n = 15$ das Elementarvolumen $4·56 \cdot 7·89 \cdot 36·5 \cdot 10^{-24} = 1314 \cdot 10^{-24}$ cm³. Daraus ergibt sich das Molvolumen zu 796 cm³ und das Molgewicht zu 796 · 1·364 = 1085. Aus der chemischen Formel ergibt sich 552, man sieht also, dass jedes Elementarvolumen zwei Moleküle enthält, wie es ja auch zufolge der Fig. 4 sein muss.

Betrachten wir noch das besonders scharfe Diagramm Fig. 6 der Substanz $n = 9$ etwas genauer! Wenn man die beiden Prismenringe ausmisst, so findet man die beiden Netzebenenabstände 3·95 Å und 4·22 Å, der kleinere der beiden Werte stimmt mit dem Netzebenenabstand des Prismas (110) = (020) der höher polymeren Körper überein. Wenn wir auch noch nicht sagen können, für welche von den beiden Flächen (1 1 0) oder (0 2 0) sich der Netzebenenabstand vergrössert hat, so sehen wir doch auf jeden Fall, dass bei diesen kurzen Molekülen das Vorhandensein der $CH_3.CO$-Gruppen an ihren Enden quer zu der Längsrichtung der Moleküle eine Auflockerung des Gitters verursacht. Betrachten wir weiter den Pyramidenring, so sehen wir, dass er nicht nur blass und verbreitert ist, er zeigt auch ganz deutlich eine Struktur, er besteht aus vier ziemlich scharfen Ringen. Auch die Ringe der höheren Pyramiden (131), (201) und (221), (041) zeigen auf anderen Photographien, wo sie deutlicher zu sehen sind als auf Fig. 6,

ähnliche Aufspaltungen. Ohne diese Erscheinung im einzelnen zu diskutieren, wozu erst eine eingehende Untersuchung der Kristallstruktur des Körpers ausgeführt werden muss, sei hier nur das Folgende bemerkt. Die einzelnen Ringe, die das Röntgendiagramm einer Substanz mit gut ausgebildetem Molekulargitter zeigt, müssen sämtlich den Netzebenen des Molekulargitters zuzuordnen sein. Das Atomgitter, welches bei den aus vielen gleichartigen Teilen aufgebauten polymeren Körpern noch in dem Molekulargitter steckt, äussert sich nur darin, dass diejenigen Flächen des Molekulargitters, welche beinahe mit einer gut reflektierenden Fläche des Atomgitters zusammenfallen, deutlich wahrnehmbare Reflexe geben, obwohl man sonst nach den hohen Werten ihrer Indizes keine deutlichen Reflexe von ihnen erwarten dürfte. In dem Polyoxymethylendiacetat $n = 9$ fallen beispielsweise die Flächen (1 1 7), (0 2 7) des Molekulargitters nahezu mit den Flächen (1 1 1), (0 2 1) des Atomgitters zusammen, sie müssen sich also sicher unter den Ringen der Fig. 6 finden.

Ist aber die untersuchte Substanz noch ein Gemisch aus mehreren sehr nahe beieinanderliegenden Polymeren, oder ist ihr Molekulargitter aus irgendeinem Grunde nicht ganz regelmässig gebaut, so werden die feinen Ringe, die an die Stelle eines Ringes des Atomgitters treten, verwaschen ineinander übergehen, und man bekommt so das Bild, das man meistens sieht: An Stelle des dunkeln scharfen Ringes der hochpolymeren Körper ein blasser, verbreiterter und verwaschener Ring. Wir konnten dies auf dem Debye-Scherrer-Diagramm eines Körpers, der aus verschiedenen Diacetaten ($n = 8$ bis $n = 15$) gemischt war, deutlich sehen. Hier fehlten auch die Basisringe, statt ihrer war nur eine verwaschene dunkle Zone um den Zentralfleck vorhanden. Man versteht dies, wenn man annimmt, dass sich in einem solchen Mischkörper immer eine grössere Anzahl gleicher Moleküle zu einem kleinen Kristalliten zusammenfügt, und dass der Körper ein regelloses Gemisch dieser Kristallite ist.

Ausser den Diacetaten haben wir auch noch zwei sehr gut gereinigte Dimethyläther des Polyoxymethylens untersucht. Das Röntgendiagramm des einen dieser Körper ($n = 11$) zeigt Fig. 8. Auch hier sind die Pyramidenringe etwas verwaschen und von „Trabanten“ begleitet. Um den Zentralfleck herum sieht man deutlich mehrere Basisringe. Aus ihrem Durchmesser berechnet sich die Länge eines Moleküls zu 24·0 Å oder zu 13·5 Elementarteilchen, da $24{\cdot}0 = 13{\cdot}5 \cdot 1{\cdot}77$. Zerlegen wir uns die chemische Formel des Körpers $(CH_3.O)-(CH_2.O)_{11}-CH_3$ in folgender Weise:

$$CH_3-O-CH_2-O------CH_2-O-CH_3,$$

so erkennen wir, dass er aufgefasst werden kann als ein Polyoxymethylen aus 13 Gliedern, in welchem das *O*-Atom des letzten Gliedes fehlt, und in welchem das erste und das letzte *C*-Atom durch ein drittes hinzutretendes *H*-Atom abgesättigt ist. Stellt man sich nun eine zur Prismenachse parallele Gerade vor, an welcher sich ein langgestrecktes Molekül an das andere reiht, so ergibt sich ein ganz ähnliches Bild, wie bei einer hochpolymeren Substanz, mit dem einzigen Unterschied, dass nach jedem 13. *C*-Atom ein *O*-Atom ausfällt und statt dessen in der Kette eine Lücke bleibt. Wäre diese Lücke gerade so gross, wie die von einem *O*-Atom beanspruchte Länge, so würde man das Röntgendiagramm der Substanz — abgesehen von dem Auftreten von Basisringen — von dem Diagramm einer hochpolymeren Substanz nicht unterscheiden können. Dass dies nicht der Fall ist, kommt davon

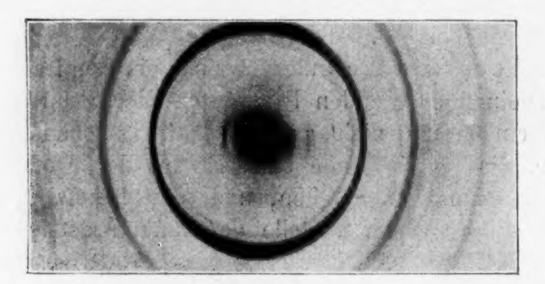


Fig. 8. Debye-Scherrer-Diagramm von 11-Oxymethylendimethylenäther.

her, dass die Länge des Moleküls 13·5 Einheiten entspricht, anstatt 13·0 und dass die Lücke demnach jedesmal ein wenig grösser ist — nämlich um 0·89 Å — als die von einem *O*-Atom beanspruchte Länge. Dementsprechend haben die Pyramidenringe des Debye-Scherrer-Diagramms der Substanz auch deutlich etwas kleinere Durchmesser als die eines hochpolymeren Körpers.

Die niedriger polymeren Substanzen unterscheiden sich schon äusserlich sehr auffallend von den hochpolymeren durch ihre Fähigkeit, Kristalle zu bilden. Die Kristalle sind, wie schon gelegentlich erwähnt wurde, kleine Schüppchen, und zwar steht die Ebene grösster Ausdehnung ungefähr senkrecht auf der Längsrichtung der Moleküle. Die Stoffe kristallisieren um so besser, je kleiner die Moleküle sind, die eigentlichen hochpolymeren Körper bilden überhaupt keine regelrechten Kristalle. Statt dessen nimmt man an diesen, wenigstens in dem oben erwähnten Fall des γ-Polyoxymethylens, die

Fähigkeit wahr, in langen Fäden zu wachsen, wobei die Längsrichtung der Moleküle der Fadenachse parallel ist. Nach unseren Beobachtungen an diesen Fäden können wir sagen, dass sie nicht etwa lange, nadelförmige Kristalle sind, sondern dass jeder einzelne Faden eine ähnliche Struktur hat wie ein Zellulosefaden: er besteht aus vielen verschieden orientierten Kristallen, die aber doch alle eine kristallographische Richtung gemeinsam haben, nämlich die Längsrichtung der Moleküle. Es ist hiernach in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Moleküle der hochpolymeren Körper sich nicht so anordnen, dass die Endpunkte einer grösseren Zahl alle in einer Ebene liegen. Wahrscheinlich können sich auch Moleküle von sehr verschiedenen Längen aneinanderlagern. Jedes einzelne Molekül stellt einen durch die starken chemischen Kräfte zusammengehaltenen festen und ziemlich langen Faden dar. An ihn lagern sich viele andere Molekülfäden in der in Fig. 4 dargestellten regelmässigen Art, wobei ihre Bausteine CH_2 und O in einem gut ausgebildeten Atomgitter geordnet sind. Die Moleküle sind also miteinander auf langen Strecken durch die seitlichen Gitterkräfte fest verklebt. So bilden wegen der verschiedenen Länge die Nachbarmoleküle immer die Fortsetzung eines Molekülfadens nach beiden Seiten, und es kommt ein fadenförmiger Kristall von beträchtlicher Länge zustande, dessen Gitter aus den CH_2- und den O-Teilchen gebildet wird, ein Kristall, der nur ein Atomgitter aber kein Molekulargitter hat, der sich aber auch wieder von den gewöhnlichen Kristallen dadurch unterscheidet, dass dieses Atomgitter ab und zu durch die fremdartigen, an die Enden der langen Moleküle angehefteten Gruppen (wie etwa $CH_3.CO$) und durch die Lücken zwischen je zwei Molekülen unterbrochen wird. Die fremden Gruppen und die Lücken kann man rein kristallographisch auffassen als ab und zu in das regelmässige Gitter „eingesprengte Fremdkörper". Wegen ihrer Seltenheit haben sie auf das Röntgenbild keinen bemerkbaren Einfluss. Aus solchen langen „Kristallen" setzt sich dann in der schon beschriebenen Weise der Faden der hochpolymeren Substanz zusammen. Es ist wohl sehr wahrscheinlich, dass den Zellulosefäden eine ähnliche Struktur zuzuschreiben ist, nur sind in ihnen die elementaren Bausteine grössere Gruppen als die CH_2- und die O-Teilchen der Polyoxymethylene. So führt die physikalische Untersuchung mit Hilfe der Röntgendiagramme uns schliesslich zu demselben Resultat, welches auch die chemische Untersuchung ergeben hat, nämlich dass wir wahrscheinlich in den hochpolymeren Oxymethylenen ein einfaches Modell der Zellulose erblicken dürfen.

Zusammenfassung.

1. Als Modell der Zellulose werden die Polyoxymethylene, die unlöslichen Polymerisationsprodukte des Formaldehyds, untersucht.

2. Durch Spaltung mit Essigsäureanhydrid lassen sich aus den hochmolekularen Polyoxymethylenen niedermolekulare Polyoxymethylendiacetate erhalten. Die löslichen Produkte enthalten 1 bis 20 Formaldehydgruppen gleichmässig gebunden.

3. Daraus wird geschlossen, dass die unlöslichen Polyoxymethylene eine Kette von sehr zahlreichen — mindestens 50 — Formaldehydgruppen enthalten, also dass sie im Sinne der Kekuléschen Strukturlehre sehr hochmolekulare Körper sind.

4. Die Unterschiede zwischen den α-, β-, γ-, δ-Polyoxymethylen werden erklärt, und zwar ist das α-Polyoxymethylen ein hochmolekulares Polyoxymethylenhydrat, die β-Modifikation ein Schwefelsäureester, das γ-Produkt ein Methyläther.

5. Die genannten Polyoxymethylene zeigen trotz der Unterschiede in den chemischen Eigenschaften genau dasselbe Debye-Scherrer-Diagramm, und zwar ein Diagramm mit auffallend scharfen Ringen. Aus den Diagrammen ergibt sich, dass die Moleküle der Polyoxymethylene langgestreckte Gebilde sind.

6. Die Polyoxymethylendiacetate mit 9 bis 19 Formaldehydgruppen kristallisieren in Blättchen, deren Basisebene senkrecht auf der Längsrichtung der Moleküle steht. Das Debye-Scherrer-Diagramm dieser Produkte enthält dieselben Ringe wie das Diagramm der Hochpolymeren, doch weniger scharf, manchmal in mehrere feine Ringe zerspalten, deren einzelne Radien sehr wenig von dem Radius des entsprechenden Ringes der Hochpolymeren abweichen. Ausserdem zeigen sie Ringe, welche von den Basisreflexen des Molekülgitters herrühren.

7. Die Molekülgrösse der löslichen, kristallisierten Polyoxymethylendiacetate, die auf diese Weise bestimmt wurde, stimmt mit der auf chemischem und osmotischem Weg festgestellten überein.

8. Durch Sublimation des β-Polyoxymethylens im Vakuum wird ein γ-Polyoxymethylen in Fasern erhalten, das nach der röntgenometrischen Untersuchung wie die Zellulose Faserstruktur zeigt. Die Faserrichtung ist die Längsrichtung der Moleküle.

9. Die Molekülgrösse hochmolekularer Körper lässt sich danach nicht nach der röntgenometrischen Methode bestimmen. Aus den zahlreichen Parallelen zwischen den Polyoxymethylenen und der Zellulose kann man vielmehr schliessen, dass auch diese ein hochmolekularer Körper ist.

Über die Natur der Kohlenstoffketten in kristallin-flüssigen Substanzen.

Von

D. Vorländer.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 3. 27.)

Das Auf- und Absteigen der Schmelzpunkte in homologen Reihen kristallin-fester organischer Verbindungen findet sich auch bei kristallin-flüssigen Substanzen. Ich konnte früher an den homologen Alkylestern der *p*-Azoxyzimtsäure, dann bei Cholesterylkohlensäurealkylestern und auch an kr.-fl. Abkömmlingen der Reihe Biphenyl → Diphenylmethan → Dibenzyl bis zum 1·5-Diphenylpentan Oszillationen der Schmelzpunkte und auch der kr.-fl. Eigenschaften[1]) nachweisen[2]). Indessen fehlten mir zur näheren zahlenmässigen Begründung längere, vollständige homologe Reihen. Ich habe nun im *p*-Anisolazophenol[3]) und im *p*-Phenetolazophenol[4]) geeignete, sehr leicht zugängliche Hilfsmittel gefunden, nicht nur um Carbonsäuren in Form ihrer Azophenolester überhaupt zu kennzeichnen, sondern auch um die homologen Reihen der Ester aliphatischer Monocarbonsäure von der Essigsäure bis zur Stearinsäure bzw. der Ester aliphatischer Dicarbonsäuren von der Kohlensäure bis zur Sebacinsäure im kr.-fl. Zustande untersuchen zu können. Nächst den Azophenolestern sind auch die Ester des Phenetol- oder Anisolazoxyphenols[5]) und die Ester des Methyl- oder Äthylhydrochinons zur Charakterisierung von Carbonsäuren geeignet, doch haben wir diese hier nicht berücksichtigt.

---

[1]) Abkürzungen: kr.-fl. = kristallin-flüssig; en. = enantiotrop; mo. = monotrop; am. = amorph; lat. = latent.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 222 und 220 (1923).

[3]) M. Krause, Ber. **32**, 124 (1899).

[4]) Friedr. Meyer, Ann. d. Chemie **287**, 213 (1895).

[5]) Aus Anisol- bzw. Phenetolazophenolacetat und Wasserstoffsuperoxyd, dann durch Verseifung der Acetate.

Tabelle 1.

	Phenetolazophenolester				Anisolazophenolester			
	Schmelzpunkte in Grad		Existenzgebiet in Grad	Eigenschaften	Schmelzpunkte in Grad		Existenzgebiet in Grad	Eigenschaften
	I	II			I	II		
Essigsäure	136	120	16	en. kr.-fl. (Schlieren)	122	119	3	en. kr.-fl. 2 kr.-feste F.
Propionsäure	141	103	38	en. und mo. kr.-fl. (Schlieren) 2 kr.-feste F.	117	91	26	en. kr.-fl. und mo. kr.-fl. an kleinen Tropfen
n-Buttersäure	141	90	51	en. kr.-fl. und mo. kr.-fl. an kleinen Tropfen (Schlieren)	117	75	42	en. und mo. kr.-fl.
n-Valeriansäure	125	79	46	en. kr.-fl.	102	80	22	en. und mo. kr.-fl.
n-Capronsäure	126	70	56	en. und mo. kr.-fl.	106	66	40	en. und mo. kr.-fl.
n-Heptylsäure	118	68	50	en. und mo. kr.-fl.	98	71	27	en. und mo. kr.-fl.
n-Caprylsäure	118	87	31	en. kr.-fl.	101	76	25	en. und mo. kr.-fl.
n-Nonylsäure	112	72	40	en. kr.-fl. und mo. kr.-fl. an kleinen Tropfen	96	78	18	en. und mo. kr.-fl.
n-Caprinsäure	113	75	38	en. kr.-fl.	97	81	16	en. und mo. kr.-fl.
n-Undecylsäure	109	78	31	en. kr.-fl. und mo. kr.-fl. an kleinen Tropfen	94	84	10	en. kr.-fl.
n-Laurinsäure	108	81	27	en. kr.-fl. und mo. kr.-fl. an sehr kleinen Tropfen	94	86	8	en. kr.-fl. und mo. kr.-fl. an sehr kleinen Tropfen
n-Tridecylsäure	105	78	27	en. und mo. (?) kr.-fl.	93	85	8	en. kr.-fl. und mo. kr.-fl. an sehr kleinen Tropfen
n-Myristinsäure	103	86	17	en. und mo. kr.-fl.	92	90	2	en. kr.-fl.
n-Pentadecylsäure	104	79	25	en. und mo. kr.-fl.	92	85	7	en. kr.-fl. und mo. kr.-fl. an sehr kleinen Tropfen
n-Palmitinsäure	102	91	11	en. kr.-fl. und mo. kr.-fl. an kleinen Tropfen	83	94	— 11	mo. kr.-fl.
n-Margarinsäure (synthetisch)	103	88	15	en. kr.-fl.	94	92	2	en. kr.-fl.
n-Stearinsäure	100	93	7	en. und mo. kr.-fl.	89 [1]	97	— 17	mo. kr.-fl.

Aliphatische gesättigte Monocarbonsäuren.

Die Fig. 1 und 2 und die Tabelle 1 zeigen die Lage der Schmelzpunkte der Azophenolester homologer unverzweigter gesättigter Monocarbonsäuren. Jede Figur besteht aus zwei zusammengehörigen Kurven, deren mit ⊙ bezeichnete Punkte den Übergang von der kr.-fl. zur am. Phase (I. Schmp. genannt) und deren mit ×

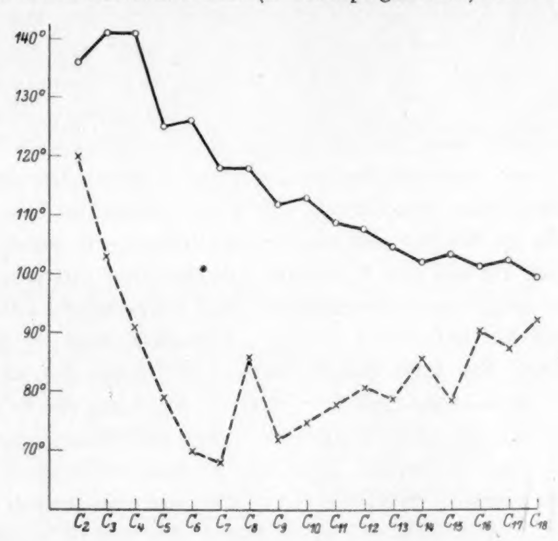


Fig. 1.
Phenetolazophenolester der homologen, unverzweigten, gesättigten Monocarbonsäuren.

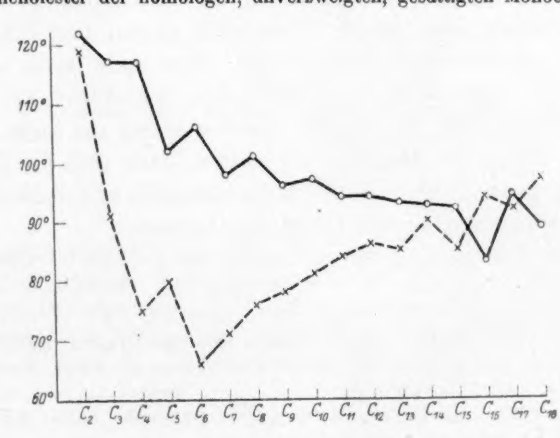


Fig. 2.
Anisolazophenolester der homologen, unverzweigten, gesättigten Monocarbonsäuren.

bezeichnete Punkte bei en. kr.-fl. Substanzen den Übergang von der kr.-festen zur kr.-fl. Phase, bei mo. kr.-fl. Substanzen der Umwandlung kr.-fest → zu am. fl. (II. Schmp.) entsprechen. Mehr als diese Schmelzpunkte sind bei den vorliegenden kr.-fl. Substanzen kaum zu ermitteln. Die vielfach beobachtete Dimorphie im kr.-fl. Zustand ist ziemlich vergänglich[1]). Die Schmelzpunkte sind korrigiert angegeben.

Der erste Eindruck, den man von den beiden graphischen Darstellungen (Fig. 1 und 2) gewinnt, ist der einer gewissen Ähnlichkeit zwischen Phenetol- und Anisolestern: ein verhältnismässig sehr regelmässiger Verlauf der I. Schmp., Steigen mit gerader, Sinken mit ungerader *C*-Zahl, eine Verminderung des Pendelns mit Verlängerung der Kette (wie bei den Schmelzpunkten gewöhnlicher kr.-fester Substanzen), dann aber eine Umkehrung dieser Oszillation beim 13. *C*-Atom, und von da an Steigen mit ungerader, Sinken mit gerader *C*-Zahl.

Auch im Verlauf der II. Schmp. erkennt man eine gewisse Ähnlichkeit, wenn auch die Abweichungen oder scheinbaren Fehler sehr viel grösser sind als bei den I. Schmp. Bemerkenswert ist in der Kurve der II. Schmp. das tiefe Herabsinken der Schmp. bis zu dem 5. bis 7. *C*-Atom, dann eine Oszillation, welche den Gang der kr.-fl. I. Schmp. zuwider läuft. Die Existenzgebiete, die Differenzen bzw. Abstände zwischen I. und II. werden geringer, so dass schliesslich die Kurven bei den Anisolestern einander schneiden; die Substanzen werden mo. kr.-fl., d. h. die I. Schmp. liegen tiefer als die II. Schmp., und die Existenzgebiete werden negativ. Weiterhin bei längeren Ketten ist vorauszusehen und an der Cerotinsäure[2]) und ähnlichen Säuren auch bestätigt worden, dass die I. Schmp. tief sinken und die Azophenolester unter gewöhnlichen Bedingungen nicht mehr kr.-fl. sein können.

Dass die Anisolester im allgemeinen schwächer kr.-fl. auftreten als die Phenetolester, ist mit der Steuerwirkung am Ende der starren Azokörper besonders dann gut zu deuten, wenn man die *Sauerstoff-Valenzen ebenso wie die des Kohlenstoffs mit einem stumpfen Winkel*[3]) einsetzt, etwa im Sinne der Formeln:

$= N - \langle\quad\rangle - O \diagup CH_3$ $\qquad$ $= N - \langle\quad\rangle - O \diagup CH_2 - CH_3$

[1]) Falls in den Tabellen nähere Angaben über die Struktur der kr. Flüssigkeiten fehlen, so haben diese die weitverbreitete Schlierenform; vgl. Chem. Kristallographie d. Flüssigkeiten, Leipzig 1924.

[2]) Die normale Struktur der *C*-Kette in der Cerotinsäure und in den Montansäuren ist noch nicht erwiesen.

[3]) Über die Gestalt des Wassers: Vorländer, Physik. Zeitschr. **21**, 590 (1920); F. H. Weber, Diss. Halle 1914; Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 228 (1923).

In Fig. 3 habe ich die Existenzgebiete der Anisol- und Phenetolester zusammengestellt, wie sie aus den Fig. 1 und 2 hervorgehen. Aus Fig. 3 ist besonders zu erkennen, wie die Abweichungen, die bei Betrachtung von Fig. 1 und 2 in den Schmp. bei Acetyl, Propionyl bis n-Valeryl geradezu als fehlerhafte Beobachtungen oder als Folge von Verunreinigungen der Substanzen erscheinen könnten, ziemlich parallel gehen: der auffallend grosse, aber wiederholt bestätigte Unterschied zwischen Acetyl und Propionyl verschwindet gänzlich; der scheinbare Fehler im II. Schmp. bei C_5 der Anisolester tritt bei den Existenzgebieten der Phenetolester ebenso, aber etwas schwächer hervor.

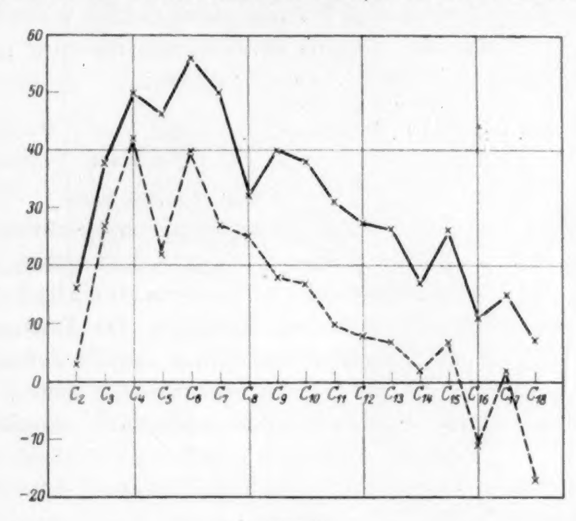


Fig. 3.

——— Existenzgebietskurve der Phenetolazophenolfettsäureester.
– – – – „ „ Anisolazophenolfettsäureester.

Allerdings bleiben die Abweichungen bei C_8 und C_9 rätselhafterweise bestehen.

Gemeinsam mit Friedr. N. Bättenhausen habe ich vergeblich versucht, solche Unstimmigkeiten zu beseitigen durch Herstellung frischer Präparate mittels Ausgangsmaterialien verschiedener Herkunft. Abgesehen davon, dass Verunreinigungen der Präparate nicht ausgeschlossen sind, halte ich für möglich, dass die kr.-festen Formen, die zum Vergleich kommen, einander nicht immer entsprechen. Es könnte in einigen Fällen noch polymorphe kr.-feste Formen geben, die an die Stelle der von uns gewonnenen einzusetzen wären. Eine Entscheidung liesse sich vielleicht erbringen, wenn andere Forscher in anderen keimfreien Laboratorien die nochmalige Darstellung der Azophenolester unternehmen und unsere Daten nachprüfen würden. Die Formylester abzuscheiden ist uns bis jetzt noch nicht gelungen.

Bei der Deutung der Kurven muss man davon ausgehen — ich sehe keinen anderen Weg —, dass in den Azophenolestern als Träger der kr.-fl. Eigenschaften ein linearer und starrer Teil des Moleküls, der *p*-substituierte Azobenzolrest, vereint ist mit einem andersartigen, beweglichen, in der Form variabelen Gebilde, der aliphatischen Säurekette. Die Säurekette kann in Übereinstimmung mit dem Kurvenbilde den kr.-fl. Zustand zunächst verstärken (bzw. hervorrufen) bis zu einer geringen Länge von 2 bis 4 *C*-Atomen, dann entsprechend der mit der Länge mehr hervortretenden Beweglichkeit der Kette vermindern, doch, wie die Kurve der I. Schmp. zeigt, in feiner Wiedergabe der bei gerader *C*-Zahl linearen und bei ungerader *C*-Zahl winkelförmigen Endrichtung der Kette. Bei Zählung der Kettenglieder muss man auch hier den Sauerstoff als winkelförmig mitrechnen:

$= N - C_6H_4 - O - CO - CH_3$

Lineares Ende

$= N - C_6H_4 - O - CO - CH_2 - CH_3$

Winkelförmiges Ende

mit Bezug auf die lineare Richtung des *p*-substituierten Benzolkerns.

Es fragt sich nun, ob die Kurven einen Anhalt geben für eine **kreisförmige oder spiralige Gestalt der normalen aliphatischen *C*-Ketten?** Obgleich man aus dem Maximum der Existenzgebiete zwischen C_4 und C_7, dann aus der Umkehrung des Pendelns bei C_{13} oder C_{14} eine solche spiralige Anordnung der Kettenglieder ableiten könnte, so sind als entscheidende Gründe gegen diese Anordnung anzuführen:

a) In der Kurve der I. Schmp. (Fig. 1 und 2) wird bei C_4-C_7 keine Spur einer Kreis- oder Ringbildung bemerkbar;

b) hydroaromatische Ringe, die den aliphatischen offenkettigen Gebilden am nächsten stehen, wirken bei ähnlichen Kombinationen durchaus antiliquokristallin. So sind norm. Amyl-, Hexyl- und Heptylester der *p*-Azoxyzimtsäure stark kr.-fl., der Cyclohexylester aber ist kaum mehr kr.-fl. und der Hexahydrobenzoesäureazophenolester ist bedeutend schwächer kr.-fl. als der um $2\,H$ reichere norm. Heptylsäureazophenolester. Menthyl-, Bornyl- und ähnliche umfängliche Ringe geben keine kr.-fl. Ester;

c) Ringbildung und Verzweigung können in derselben Richtung hindernd wirken. Bei geringer Verzweigung der Säurekette (Isobutyryl-) mindern sich in den Azophenolestern die kr.-fl. Eigenschaften (Tabelle 2).

Ich komme zu dem Ergebnis, dass die unverzweigten aliphatischen Kohlenstoffketten in ihrer bevorzugten Richtung beweglich linear und zickzackförmig, aber nicht kreisförmig oder spiralig gestaltet sind[1]. Dabei wird man berücksichtigen

[1] In diesem Sinne würde ich auch die Versuche von R. Walter über kr.-fl. Thallosalze [Ber. **59**, 964 (1926)] deuten.

Tabelle 2.

	Phenetolazophenolester				Anisolazophenolester			
	Schmelzpunkte in Grad		Existenzgebiet in Grad	Eigenschaften	Schmelzpunkte in Grad		Existenzgebiet in Grad	Eigenschaften
	I	II			I	II		
Buttersäure	141	90	51	en. kr.-fl. und mo. kr.-fl. an kleinen Tropfen	117	75	42	en. und mo. kr.-fl.
buttersäure	95	91	4	en. und mo. kr.-fl.	—	96	—	mo. kr.-fl.
Valeriansäure . . .	125	79	46	en. kr.-fl.	102	80	22	en. und mo. kr.-fl.
valeriansäure . . .	124	81	43	en. und mo. kr.-fl.	97	78	19	en. und mo. kr.-fl.
ylmethylessigsäure	—	81	—	mo. kr.-fl. oder nicht kr.-fl.	—	65	—	nicht kr.-fl.
methylessigsäure .	—	120	—	nicht kr.-fl.	—	122	—	nicht kr.-fl.
nochloressigsäure .	159	139	20	en. kr.-fl.	140	131	9	en. kr.-fl.
hloressigsäure . . .	—	135	—	mo. kr.-fl. an kleinen Tropfen	—	141	—	mo. kr.-fl. an kleinsten Tropfen
Heptylsäure	118	68	50	en. und mo. kr.-fl.	98	71	27	en. und mo. kr.-fl.
ahydrobenzoesäure	—	156–58	—	mo. kr.-fl.	—	—	—	—

müssen, dass im amorph flüssigen und im gelösten Zustande alle erdenklichen Formen der kettenförmigen Moleküle nebeneinander vorkommen können, unter denen aber bestimmte Formen entsprechend der Natur der Verkettung in der Mehrzahl vorhanden sind und somit bei der kristallinen Ordnung bevorzugt werden.

Über die Umkehr des Pendelns bei $C_{13}-C_{14}$ kann man mehr als Vermutungen nicht geben: ich führe an, dass bei dieser C-Zahl das Gewicht des starren aromatischen Azobenzolrestes (211 bzw. 225) etwa gleich ist dem des beweglichen aliphatischen Teils (214 bzw. 228) im Molekül; ohne Änderung der Gesamtrichtung der Kette könnte mit Überschreitung dieser Gleichgewichtslage bei weiterer Verlängerung der aliphatischen Kette eine Steuerung in umgekehrter Richtung einsetzen. Bei C_{13} würde gleichsam ein Schwingungsknotenpunkt liegen.

Vor ähnlichen Schwierigkeiten der Deutung steht man bei der Kurve der II. Schmp. (Fig. 1 und 2), die trotz allerlei fremder Einflüsse und gestörter Pendelung im Grunde der Kurve der Schmp. der freien kr.-festen Säuren selbst zu ähneln scheint (Fig. 4).

Man sieht hier Abweichungen in den ersten Gliedern (bis etwa C_6), dann ein oszillierendes Ansteigen der Zickzacklinie wie bei den II. Schmp. in Fig. 1 und 2. Nicht unmöglich ist, dass die Sonderheiten der II. Schmp.

bei den kr.-fl. Estern mit bedingt werden durch die zumal bei den niederen Gliedern mögliche Löslichkeit der kr.-fl. Form in der kr.-festen Phase derselben Substanz.

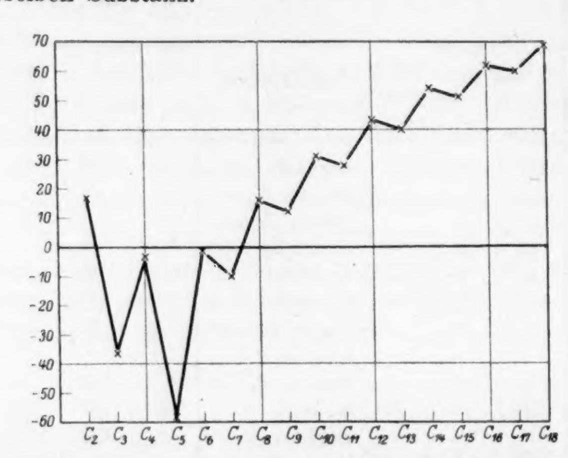


Fig. 4. Schmelzpunktskurve der homologen, unverzweigten, gesättigten Monocarbonsäuren.

Gesättigte Phenylfettsäuren.

In der Reihe Benzoesäure → Phenylessigsäure usw. sind wir bis zur Untersuchung der δ-Phenyl-n-valeriansäure gekommen. Durch das endständige Phenyl wird im Vergleich mit den oben beschriebenen aliphatischen Säureketten der kr.-fl. Zustand der Azophenolester viel stärker beeinflusst, so dass die Oszillation gewaltig zunimmt (Fig. 5 und 6, Tabelle 3). Man sieht am Verlauf der Kurve der I. Schmp. geradezu, wie das schwere, breite Phenyl je nach seiner Lage die lange Kette bald in linearer, bald in winkeliger Richtung beherrscht (C_1 = Benzoesäureester, C_2 = Phenylessigester usw.).

Die I. Schmp. steigen bei paarer und sinken bei unpaarer Gliederzahl, wobei der Sauerstoff als Kettenglied mitgezählt werden muss. Mit der Länge der Kette nimmt die Amplitude der Pendelung ab. Ich glaube nicht fehl zu gehen in der Annahme, dass die kr.-fl. Eigenschaften der Substanzen ein ziemlich genaues Abbild geben von der durch Kettenverlängerung verursachten Änderung in der Gestalt, Bewegung und energetischen Äusserung der Moleküle[1]). Das Benzoat C_1, welches dem Acetat in der Kette der aliphatischen Monocarbonsäuren (Fig. 1 und 2) entspricht, ist verhältnismässig gut en. kr.-fl. Das nächste

[1]) Vgl. hierzu die Abhandlungen von H. Pauly und von J. Stark, Zeitschr. f. anorg. Chemie **119**, 271 ff. (1921).

homologe Glied, das Phenylacetat C_2, ist dagegen überhaupt nicht kr.-fl.; sein latenter I. Schmp.[1]) liegt tief unten, ganz ausserhalb der Fig. 5 und 6. Dann kommt das β-Phenylpropionat C_3 (Hydrozimtsäureester) wieder mit einer en. kr.-fl. Phase von etwas kleinerem Existenzgebiet als beim Benzoat. Beim γ-Phenylbutyrat C_4 tritt die kr.-fl. Phase zwar

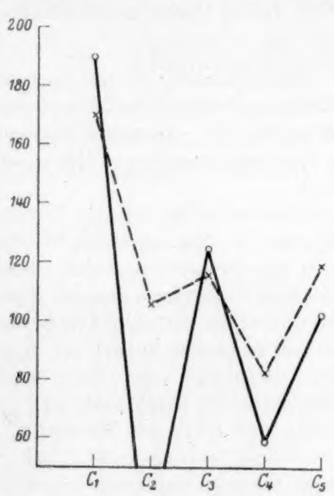


Fig. 5. Phenetolazophenolester der gesättigten Phenylfettsäuren.

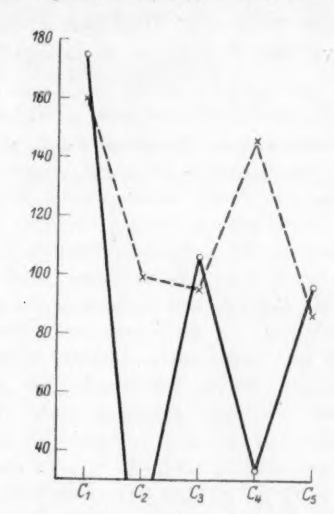


Fig. 6. Anisolazophenolester der gesättigten Phenylfettsäuren.

Tabelle 3. Ester der Phenylfettsäuren.

	Phenatolazophenolester				Anisolazophenolester			
	Schmelzpunkte in Grad		Existenzgebiet in Grad	Eigenschaften	Schmelzpunkte in Grad		Existenzgebiet in Grad	Eigenschaften
	I	II			I	II		
oesäure	190	170	20	en. kr.-fl. 2 kr.-feste F. (?)	175[2])	160[2])	15	en. kr.-fl. 2 kr.-feste F. möglich.
ylessigsäure . .	—	106	—	nicht kr.-fl.	—	99	—	nicht kr.-fl.
enylpropionsäure	125	116	9	en. u. mo. kr.-fl.	106	95	11	en. kr.-fl.
enylbuttersäure	59	83	— 24	mo. kr.-fl.	etwa 33	146	etwa — 113	mo. kr.-fl. an kleinsten Tropfen
enylvaleriansäure	103	120	— 17	mo. kr.-fl.	96	87	9	en. kr.-fl.

[1]) Über latente Schmelzpunkte vgl. R. Walter, Ber. 58, 2306 (1925).

[2]) Wodarg, Diss. Rostock 1925; Schmp. 173° und 161°.

bei den kr.-fl. Estern mit bedingt werden durch die zumal bei den niederen Gliedern mögliche Löslichkeit der kr.-fl. Form in der kr.-festen Phase derselben Substanz.

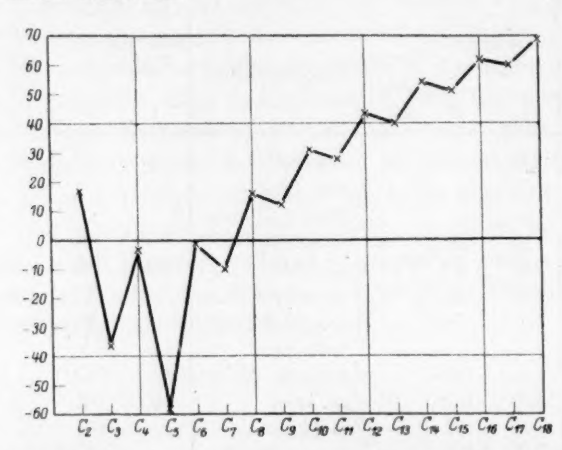


Fig. 4. Schmelzpunktskurve der homologen, unverzweigten, gesättigten Monocarbonsäuren.

Gesättigte Phenylfettsäuren.

In der Reihe Benzoesäure → Phenylessigsäure usw. sind wir bis zur Untersuchung der δ-Phenyl-n-valeriansäure gekommen. Durch das endständige Phenyl wird im Vergleich mit den oben beschriebenen aliphatischen Säureketten der kr.-fl. Zustand der Azophenolester viel stärker beeinflusst, so dass die Oszillation gewaltig zunimmt (Fig. 5 und 6, Tabelle 3). Man sieht am Verlauf der Kurve der I. Schmp. geradezu, wie das schwere, breite Phenyl je nach seiner Lage die lange Kette bald in linearer, bald in winkeliger Richtung beherrscht (C_1 = Benzoesäureester, C_2 = Phenylessigester usw.).

Die I. Schmp. steigen bei paarer und sinken bei unpaarer Gliederzahl, wobei der Sauerstoff als Kettenglied mitgezählt werden muss. Mit der Länge der Kette nimmt die Amplitude der Pendelung ab. Ich glaube nicht fehl zu gehen in der Annahme, dass die kr.-fl. Eigenschaften der Substanzen ein ziemlich genaues Abbild geben von der durch Kettenverlängerung verursachten Änderung in der Gestalt, Bewegung und energetischen Äusserung der Moleküle[1]). Das Benzoat C_1, welches dem Acetat in der Kette der aliphatischen Monocarbonsäuren (Fig. 1 und 2) entspricht, ist verhältnismässig gut en. kr.-fl. Das nächste

[1]) Vgl. hierzu die Abhandlungen von H. Pauly und von J. Stark, Zeitschr. f. anorg. Chemie **119**, 271 ff. (1921).

homologe Glied, das Phenylacetat C_2, ist dagegen überhaupt nicht kr.-fl.; sein latenter I. Schmp.[1]) liegt tief unten, ganz ausserhalb der Fig. 5 und 6. Dann kommt das β-Phenylpropionat C_3 (Hydrozimtsäureester) wieder mit einer en. kr.-fl. Phase von etwas kleinerem Existenzgebiet als beim Benzoat. Beim γ-Phenylbutyrat C_4 tritt die kr.-fl. Phase zwar

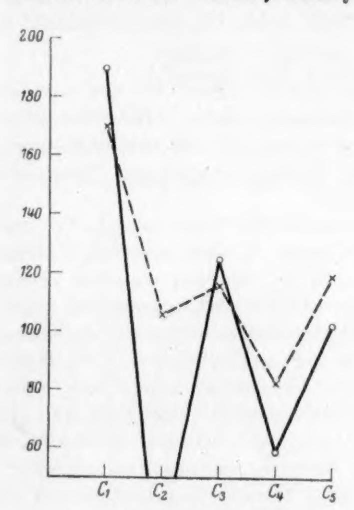


Fig. 5. Phenetolazophenolester der gesättigten Phenylfettsäuren.

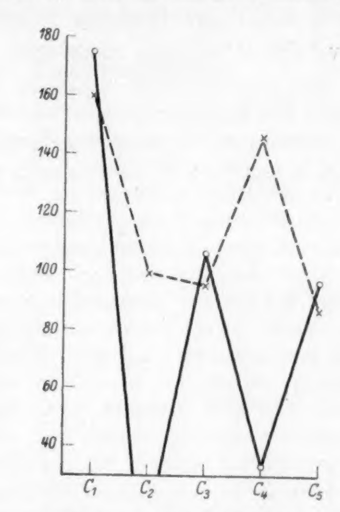


Fig. 6. Anisolazophenolester der gesättigten Phenylfettsäuren.

Tabelle 3. Ester der Phenylfettsäuren.

	Phenatolazophenolester				Anisolazophenolester			
	Schmelzpunkte in Grad		Existenzgebiet in Grad	Eigenschaften	Schmelzpunkte in Grad		Existenzgebiet in Grad	Eigenschaften
	I	II			I	II		
…oesäure	190	170	20	en. kr.-fl. 2 kr.-feste F. (?)	175[2])	160[2])	15	en. kr.-fl. 2 kr.-feste F. möglich.
…ylessigsäure . .	—	106	—	nicht kr.-fl.	—	99	—	nicht kr.-fl.
…enylpropionsäure	125	116	9	en. u. mo. kr.-fl.	106	95	11	en. kr.-fl.
…enylbuttersäure	59	83	— 24	mo. kr.-fl.	etwa 33	146	etwa - 113	mo. kr.-fl. an kleinsten Tropfen
…enylvaleriansäure	103	120	— 17	mo. kr.-fl.	96	87	9	en. kr.-fl.

[1]) Über latente Schmelzpunkte vgl. R. Walter, Ber. **58**, 2306 (1925).

[2]) Wodarg, Diss. Rostock 1925; Schmp. 173° und 161°.

auf, aber nur monotrop, beim Azoanisolester gerade noch erreichbar. Das δ-Phenyl-*n*-valeriat C_5 schliesslich ist wenigstens beim Azoanisol en. kr.-fl.

Die Kurven der II. Schmp. nehmen den I. Schmp. gegenüber einen anderen Lauf und lassen sich bei den Azoanisolestern und Azophenetolestern nicht zur Deckung bringen. Nur beim Phenetol verläuft die Kurve der II. Schmp. annähernd wie die der I. Schmp.

Man wird bei solchen Vergleichen im Auge behalten müssen, wie hier (auch schon in Fig. 1 und 2) in nicht einwandfreier Weise heterogene Punkte in Beziehung gebracht sind: zuweilen der Übergang kr.-fest → kr.-fl., dann aber bei monotropen Formen der Übergang kr.-fest → am. flüssig; beide sind als II. Schmp. eingetragen. Unzweifelhaft ergeben sich daraus Schwierigkeiten beim Vergleich.

Die Grundlage für den Vergleich kr.-fl. Eigenschaften bildet folgende Erwägung: In einer amorphen Schmelze befinden sich die Moleküle in allen möglichen Richtungen und Lagen ohne jede Ordnung. Doch können in der flüssigen, amorphen Schmelze mehrere Moleküle sich zusammenlagern und je nach ihrer Gestalt beginnen, eine Ordnung anzunehmen. Ist die Neigung zur Ordnung vorherrschend, so kristallisiert die Schmelze, wobei auch ungeordnete „asoziale" Moleküle von den geordneten alsbald zur Ordnung gezwungen werden, wie dies bei der „einachsigen Aufrichtung" ungeordneter Kristallmassen tatsächlich ersichtlich wird. Die Kristallisation kann sich bei allen Substanzen erstrecken entweder in Richtung der flüssigen Kristalle, die ein besonderes System von kristalliner Ordnung beanspruchen[1]) oder in Richtung der festen Kristalle. Was man beim Abkühlen und Kristallisieren einer am. Schmelze beobachtet, zeigt unmittelbar an, ob eine Molekülart eine grössere Neigung hat zur kr.-fl. oder zur kr.-festen Ordnung. Die kr.-feste Substanz kann umgekehrt beim Erhitzen unter gänzlichem Zerfall des Raumgitters am. fl. werden oder durch Umlagerung von dem kr.-festen in den kr.-fl. Zustand übergehen. Je länger dann bei zunehmender Temperatur eine kr.-fl. Phase in ihrem geordneten Zustande beharrt, um so stärker kr.-fl. wird sie erscheinen.

Hiermit ist die Begründung gegeben für die Unterscheidung stärkerer und schwächerer kr.-fl. Erscheinungen. Das Existenzgebiet, die Differenz zwischen dem I. und II. Schmp. bei kr.-fl. Substanzen[2]) gibt an, ob die Neigung zur kr.-fl. Ordnung grösser oder kleiner ist als die Neigung zur Bildung eines kr.-festen Raumgitters. Die Existenzgebiete werden positiv bei en. kr.-fl., negativ bei mo. kr.-fl. Substanzen; erstere sind stärker, letztere schwächer kr.-fl. Man könnte auch den Quotienten $\frac{\text{Schmp. I}}{\text{Schmp. II}}$ bilden, der bei en. kr.-fl. > 1, bei mo. kr.-fl. < 1 wäre, indessen werden die Vergleiche damit nicht exakter, auch dann nicht, wenn man die Schmp. in absoluten Temperaturgraden ausdrückt. Man könnte schliesslich auch die II. Schmp. beiseite lassen und sich beschränken auf einen Vergleich der I. Schmp., um aus deren höheren oder tieferen Lagen die grössere oder geringere Neigung zur kr.-fl. Ordnung herzuleiten. Damit kommt man in das Gebiet der Beziehungen zwischen chemischer Struktur und Schmelzpunkten, Beziehungen, welche bei kr.-festen

---

[1]) Vorländer, Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 213 (1923).

[2]) Die Möglichkeit einer grösseren Zahl von Phasen und von Schmelzpunkten ist hier ausser Betracht gelassen.

Substanzen trotz des umfangreichen Beobachtungsmaterials keine einfachen Gesetzmässigkeiten erkennen lassen und welche bei kr.-fl. Substanzen kaum mehr bieten als der Vergleich der Existenzgebiete. Ich habe möglichst alle erreichbaren Daten zu ermitteln versucht und muss der Zukunft überlassen, die gefundenen aussergewöhnlichen Zahlen zu deuten. Die Pendelung der Schmelzpunkte in den homologen kr.-fl. Reihen bildet einen Beweis dafür, dass es sich hierbei um echte Schmelzpunkte handelt.

Aliphatische gesättigte Dicarbonsäuren.

Die in Fig. 7 und 8, Tabelle 4 veranschaulichten Oszillationen der Schmelzpunkte der Phenetol- und Anisolazophenolester zweibasischer Säuren, die ich gemeinsam mit Georg Ebeling und Karl Kunze unter-

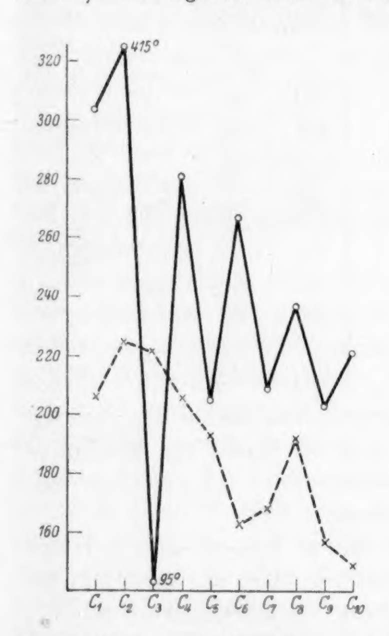


Fig. 7. Phenetolazophenolester der aliphatischen, gesättigten Dicarbonsäuren.

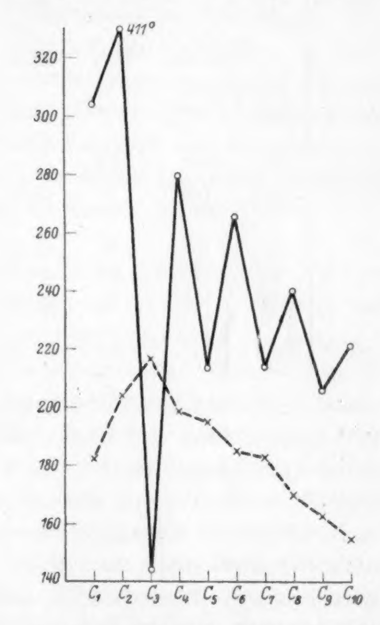


Fig. 8. Anisolazophenolester der aliphatischen, gesättigten Dicarbonsäuren.

suchte, bedürfen nach den obenstehenden Ausführungen kaum noch der näheren Erläuterung. Hier sind zwei lineare, relativ starre und schwere aromatische Gebilde vereinigt durch eine bewegliche, leichte aliphatische Kette, deren Länge zunimmt. Die Oszillationen haben bei den sehr stark kr.-fl. Oxalsäureestern und den nicht kr.-fl. Malonsäureestern ihre grösste Differenz, insofern bei dem Oxalester der I. Schmp. kr.-fl. → am.-fl. so hoch liegt, dass die Substanz sich vor dem am.

Tabelle 4. Azophenolester der aliphatischen, gesättigten Dicarbonsäuren.

	Phenetolazophenolester				Anisolazophenolester			
	Schmelzpunkte in Grad		Existenz-gebiet in Grad	Eigenschaften	Schmelzpunkte in Grad		Existenz-gebiet in Grad	Eigenschaften
	I	II			I	II		
Kohlensäure . .	etwa 305	181 bis 183	etwa 122	en. u. mo. kr.-fl.	303 bis 305	210	etwa 95	en. kr.-fl. 2 kr.-feste F.
Oxalsäure . . .	etwa 411[1])	204	etwa 207	en. kr.-fl. am. Fl. nicht erreichbar	etwa 415[1])	etwa 225	etwa 190	en. kr.-fl. am. Fl. kaum erreichbar
Malonsäure . . .	etwa 144[1])	216 bis 218	etwa − 73	lat. mo. kr.-fl.	etwa 95	221 bis 223	etwa − 127	lat. mo. kr.-fl.
Bernsteinsäure .	280	199	81	en. kr.-fl. 2 kr.-feste F.	281	206	75	en. kr.-fl.
Glutarsäure . .	214	195	19	en. kr.-fl.	205	193	12	en. kr.-fl.
Adipinsäure . .	266	185	81	en. kr.-fl.	267	163	104	en. kr.-fl. 2 kr.-feste F.
Pimelinsäure . .	214	183	31	en. kr.-fl.	209	168	41	en. kr.-fl.
Korksäure . . .	240	170	70	en. kr.-fl.	237	192	45	en. kr.-fl.
Azelainsäure . .	206	163	43	en. kr.-fl.	203	157	46	en. kr.-fl. 2 kr.-feste F.
Sebacinsäure . .	221	155	66	en. kr.-fl.	221	149	72	en. kr.-fl.

Schmelzen zersetzt[2]), während umgekehrt beim Malonester der I. Schmp. latent unerreichbar tief liegt und sich nur auf Grund von Mischungsversuchen schätzen lässt. Die Kohlensäureester (C_1) habe ich zum Vergleich in die Figuren mit aufgenommen.

Die Azophenetolesterkurven der I. und II. Schmp. in Fig. 7 sind wunderbar regelmässig und geben keine Spur einer auf Kreisform der aliphatischen Kette deutenden Abweichung. Bemerkenswert ist, wie die Höhepunkte der Oszillation bei den I. Schmp. mit den paaren, bei den II. Schmp. aber mit den unpaaren Kettengliederzahlen zusammenfallen, eine Erscheinung, für die jegliche Erklärung fehlt. In Übereinstimmung mit den Schmelzpunkten der freien Dicarbonsäuren sinken beide Oszillationskurven I und II mit zunehmender Länge der Kette. Die Kurve der I. Schmp. nimmt auch bei den Azoanisolestern in Fig. 8 den zu erwartenden Verlauf, dagegen treten bei den II. Schmp. Stö-

1) R. Walter, Ber. 58, 2306 (1925).
2) Chem. Kristallographie der Flüssigkeiten, S. 47. Leipzig 1924.

rungen eigener Art auf, und es ist gewiss nicht zufällig, wie auch hier gerade die Anisolester abweichen.

Wir haben die Schmelzpunkte des Adipinsäureesters und des Korksäureesters in der Anisolreihe wiederholt nachgeprüft, ohne zu wesentlich anderen Zahlen zu kommen; die Adipinsäure war aus Cyclohexanon (J. D. Riedel, Akt.-Ges.) hergestellt, die Korksäure stammte von C. A. F. Kahlbaum; beide Säuren dienten sowohl zur Darstellung der Anisol-, wie auch der Phenetolazophenolester, so dass nicht ersichtlich wird, warum erstere unrein, letztere rein sein sollten. Eine Nachprüfung der Schmelzpunkte in einem anderen Laboratorium mittels anderer Materialien würde sehr willkommen sein.

Ungesättigte Carbonsäuren.

Der Einfluss von $C = C$-Doppelbindungen in α-Stellung wird allgemein durch eine Steigerung der kr.-fl. Eigenschaften bemerkbar. Das bisher gesammelte Material erstreckt sich auf den Vergleich von zahlreichen Zimtsäure- und Hydrozimtsäureabkömmlingen, von Stilben- und Dibenzylderivaten usw.; auch $C = N$-Doppelbindungen verstärken den kr.-fl. Zustand in Benzylidenaminen beim Vergleich mit Benzylaminen. Die folgenden Anisol- und Phenetolazophenolester ungesättigter Säuren sind mit den entsprechenden gesättigten Estern in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Die Steigerungen des kr.-fl. Zustandes sind bei Estern der α-Crotonsäure, Zimtsäure und Fumarsäure deutlich zu erkennen. Ebenso unzweifelhaft geht aus der Zusammenstellung hervor, wie die β-γ-Doppelbindung (Phenylisocrotonsäure, β-Hydrocinnamenylakrylsäure) und die end- oder mittelständigen Doppelbindungen (Undecylensäure, Öl- und Elaidinsäure) den kr.-fl. Zustand etwas schwächen oder wenig beeinflussen. Höhe der I. Schmp. und Grösse der Existenzgebiete widersprechen einander mehrfach. So kann man aus den Unterschieden zwischen Ölsäure- und Elaidinsäureestern leider keinen sicheren Beweis erbringen für ihre Raumformel, obgleich die Elaidinsäureester erkenntlich schwächer kr.-fl. sind als die Ölsäureester, letztere also Transformen sein könnten. Die Darstellung der Maleinsäureester ist uns bis jetzt nicht gelungen; hier müssten die Maleinsäureester schwächer kr.-fl. sein als die Fumarsäureester.

Auf raumisomerem Gebiete liegen die Untersuchungen Stoermers[1]) über die isomeren freien p-Alkoxyzimtsäuren vor, von denen nur die Transformen kr.-fl. sind, in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen an p-Methoxycinnamylidenessigsäure (en. kr.-fl. Schmp. I 223° unter Zers.; Schmp. II 179°) und an ihren durch Ultraviolettbestrahlung

[1]) Stoermer, Ber. 44, 639 (1911).

Tabelle 5.

Säuren		Phenetolazophenolester				Anisolazophenolester			
gesättigt	ungesättigt	Schmelzpunkte in Grad I	Schmelzpunkte in Grad II	Existenzgebiet in Grad	Eigenschaften	Schmelzpunkte in Grad I	Schmelzpunkte in Grad II	Existenzgebiet in Grad	Eigenschaften
n-Buttersäure	. . . .	141	90	51	en. kr.-fl. u. mo. kr.-fl. an kleinen Tropfen	117	75	42	en. u. mo. kr.-fl.
	Crotonsäure	196	112	84	en. kr.-fl.	183	131	52	en. kr.-fl.
	Isocrotonsäure	129	73 bis 75	etwa 55	en. kr.-fl.	—	—	—	—
n-Undecylsäure	. . . .	109	78	31	en. kr.-fl. u. mo. kr.-fl. an kleinen Tropfen	94	84	10	en. kr.-fl.
	Undecylensäure	105	62	43	en. kr.-fl.	90	64	26	en. u. mo. kr.-fl.
Stearinsäure	. . . .	100	93	7	en. u. mo. kr.-fl.	89	97	—17	mo. kr.-fl.
	Ölsäure	79	53 bis 55	etwa 25	en. u. mo. kr.-fl.	64	52 bis 55	etwa 10	en. u. mo. kr.-fl.
	Eladeinsäure	etwa 72	74	etwa — 2	dimorphmo.kr.-fl. (Schlieren und Stäbchen)	—	76	—	schwach mo. kr.-fl.
Hydrozimtsäure	. . . .	125	116	9	en. u. mo. kr.-fl.	106	95	11	en. kr.-fl.
	Zimtsäure	243	156	87	en. kr.-fl.	240	147	93	en. kr.-fl.
p-Methoxyhydrozimtsäure	. . . .	186	106	80	en. kr.-fl.	177	124	53	en. kr.-fl.
	p-Methoxyzimtsäure[1])	>320	182	>138	en. kr.-fl.	>320	164	>156	en. u. mo. kr.-fl.
γ-Phenylbuttersäure	. . . .	59	83	— 24	mo. kr.-fl.	etwa 33	146	etw. –113	mo. kr.-fl.
	Phenylisocrotonsäure	65	122	— 57	mo. kr.-fl. 2 kr.-feste F.	etwa 45	157	etw. –112	mo. kr.-fl.
d-Phenylvaleriansäure	. . . .	103	120	— 17	mo. kr.-fl.	96	87	9	en. kr.-fl.
	β-Hydrocinnamenylakrylsäure	79	118	— 39	mo. kr.-fl.	48	102	—54	mo. kr.-fl.
	Cinnamenylakrylsäure	254	179	75	en. kr.-fl.	253	174	79	en. kr.-fl.
Bernsteinsäure	. . . .	280	199	81	en. kr.-fl. 2 kr.-feste F.	281	206	75	en. kr.-fl.
	Fumarsäure	Nicht erreichbar	195	sehr gross	en. kr.-fl. 2 kr.-feste F. Sublimation aus der k.-fl. Phase	nicht erreichbar	195	sehr gross	en. kr.-fl. 2 kr.-feste F. Sublimation aus der kr.-fl. Phase

oder durch Umlagerung mit Chinolin gebildeten nicht kr.-fl. Stereoisomeren (nach Versuchen von Kurt Gieseler). Durch die Arbeiten von Stoermer sind auch einige raumisomere Alkoxyzimtsäureester des Anisolazophenols (Tabelle 6) zugänglich geworden[1]), und hier zeigten die Allo- oder Cisester ihrer Raumformel entsprechend den niederen I. Schmp., aber die Schmelzpunktsdifferenzen zwischen Cis- und Transestern waren sonst in den kr.-fl. Eigenschaften keineswegs gross: die Unterschiede, die in den freien Säuren vortreten, werden also durch den Zutritt des stark kr.-fl. wirkenden Azoanisolrestes nivelliert. Der Unterschied in der linearen, räumlichen Struktur der Kohlenstoffkette bei der Cis- und Translagerung kann nicht so bedeutend sein, wie er in unseren Kohlenstoffmodellen zum Ausdruck kommt.

Tabelle 6.

	Anisolazophenolester			
	Schmelzpunkte in Grad		Existenzgebiet in Grad	Eigenschaften
	I	II		
p-Methoxyzimtsäure. . .	etwa 320	162	etwa 158	en. kr.-fl. (Schlieren und Stäbchen)
allo-Methoxyzimtsäure[2])	etwa 301 (Zersetzung)	157	etwa 144	en. kr.-fl. (Schlieren und Stäbchen)
p-Äthoxyzimtsäure[2]) . .	317 bis 319	178	etwa 140	en. kr.-fl. (Schlieren, Stäbchen undeutlich)
allo-Äthoxyzimtsäure[2]) .	etwa 300 (Zersetzung)	172	etwa 128	en. kr.-fl. (Schlieren)
p-Butyloxyzimtsäure[2]) .	321 bis 323	176 bis 177 (Sintern bei 172°)	etwa 145	en. kr.-fl.
allo-Butyloxyzimtsäure[2])	etwa 300 (Zersetzung)	138	etwa 162	en. kr.-fl.

Der wesentliche Einfluss von α-Doppelbindungen, Benzolkernen u. a. auf den kr.-fl. Zustand läuft parallel mit ähnlichen Vorgängen bei der Bildung lockerer Addukte[3]), auch bei der erzwungenen Anisotropie amorpher Öle[4]), wo neben den räumlichen die ener-

[1]) Friedr. Wodarg, Diss. Rostock 1925.
[2]) Präparate von Prof. Dr. Stoermer, Rostock.
[3]) Vorländer, Ber. **36**, 1488 (1903); **58**, 119 (1925).
[4]) Vorländer und R. Walter, Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 24 (1925).

getischen Einflüsse beim Zusammenhalt der Moleküle vermutet werden dürfen. Nimmt man an, dass durch die α-Doppelbindungen oder Benzolkerne nicht nur zwischen verschiedenartigen Addenden, sondern auch zwischen gleichartigen Molekülen ein Kraftlinienfeld[1]) von grösserer Intensität, als bei gesättigten Verbindungen, erzeugt wird, so gelangt man zu einem annehmbaren Bilde von den molekularen Bindungen, welche von einem breiten, über grössere Entfernung wirkenden Felde bis zum dichtesten und bei kleinstem extramolekularen Abstande tätigen Kraftlinienfelde führen können. Hierzu kommen die verschiedenen Zustände des Ausgleichs molekularer Gegensätze, für die wir in den verschiedenen Arten molekularer Addukte die greifbaren Belege besitzen. Hier ist für die Annahme von Haupt- oder Nebenvalenzen ebensowenig Raum wie für das inhaltlose Wort „Koordination“.

Zwei benachbarte $C:C$-Doppelbindungen, wie in der Cinnamenylakrylsäure, wirken stärker als die eine $C:C$-Bindung in der Zimtsäure. Tritt hierzu noch eine dritte $C:C$-Bindung wie in der bisher in der Literatur unbekannten, aus Phenylpentadienal-Malonsäure und Essigsäureanhydrid (oder Pyridin) von uns dargestellten Phenylheptatriensäure[2]), so erhält man eine mit der Zahl der Doppelbindungen in ihren kr.-fl. Eigenschaften ansteigende Reihe von freien Säuren (Tabelle 7):

Tabelle 7.

Säure	I. Schmp. in Grad	II. Schmp. in Grad	Existenzgebiet in Grad	Flüssig-kr. Eigenschaften
Benzoesäure	?	121	—	nicht kr.-fl.
Zimtsäure	etwa 90[3])	133	etwa — 43	mo. lat. kr.-fl.
Cinnamenylakrylsäure	etwa 131[3])	165·5	etwa — 34	mo. lat. kr.-fl.
Phenylheptatriensäure	199	189	+ 10	en. kr.-fl. Schlieren
Anissäure	etwa 156[3])	184	etwa — 28	mo. lat. kr.-fl.
p-Methoxyzimtsäure	187	171	+ 16	en. kr.-fl. Schlieren
p-Methoxycinnamenylakrylsäure	223 unter Zers.	179	etwa + 44	en. kr.-fl. Schlieren

		Existenzgebiet
$C_6H_5 . COOH$	nicht kr.-fl.	?
$C_6H_5 . CH : CH . COOH$	mo. lat. kr.-fl.	— 43°
$C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . COOH$	mo. lat. kr.-fl.	— 34°
$C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . CH : CH . COOH$	en. kr.-fl.	+ 10°

[1]) Vorländer, Ber. **36**, 1488 (1903); **58**, 119 (1925).

[2]) Nach Versuchen von Erich Daehn; vgl. ferner Ber. **58**, 1284 (1925); Engelhart, Diss. Berlin 1914.

[3]) R. Walter, Ber. **58**, 2305 (1925).

Dieselbe Reihe lässt sich bei *p*-Methoxysubstitution bis zur doppelt ungesättigten Säure verfolgen[1]).

		Existenzgebiet
$CH_3O.C_6H_4.COOH$	mo. lat. kr.-fl. etwa	$-29°$
$CH_3O.C_6H_4.CH:CH.COOH$	en. kr.-fl.	$+16°$
$CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH:CH.COOH$	en. kr.-fl.	$+44°$

In den Azophenolestern, die von einigen dieser Säuren dargestellt wurden, erscheint die Steigerung beim Übergang von dem einfach zum doppelt ungesättigten Ester recht gering, so dass auch hier durch Verbindung mit dem stark kr.-fl. wirkenden Azophenolreste die Differenzen in den kr.-fl. Eigenschaften des Gesamtmoleküls nivelliert werden.

Alkohole.

Gemeinsam mit Richard Schulze habe ich die mit den oben besprochenen Acyl-Phenetolazophenolen isomeren Phenetolazobenzoesäurealkylester dargestellt und untersucht, z. B.:

$$C_2H_5O.C_6H_4.N:N.C_6H_4.O.CO.CH_3$$
$$C_2H_5O.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CO.O.CH_3.$$

Die Umstellung von O und CO ist kr.-fl. nicht belanglos; die Benzoesäurealkylester sind sehr viel schwächer kr.-fl. als die Acylphenole. Besser gelingt der Vergleich homologer Alkohole in den *p*-Azoxyzimtsäurealkylestern, die ich früher nur aus dem Silbersalz und Jodalkyl[2]), jetzt auch aus dem Säurechlorid und Alkohol herstellte (im letzteren Falle sind sie zuweilen durch Ester der Chlorhydrozimtsäure ver-

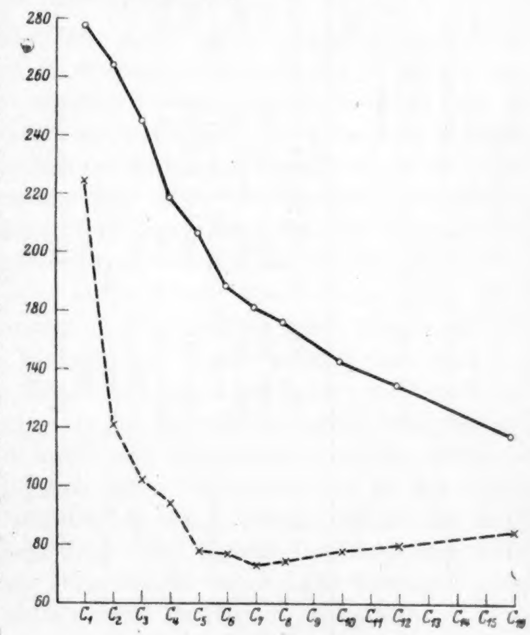


Fig. 9. *p*-Azoxyzimtsäureester der einwertigen, gesättigten Alkohole.

[1]) Nach Versuchen von Kurt Gieseler.

[2]) Ber. **39**, 803 (1906). Die Schmelzpunkte dieser Ester, auch in Tabelle 8, sind unkorrigiert.

Tabelle 8. Azoxyzimtsäurealkylester.

Alkyl normal	Alkyl verzweigt	Dargestellt aus Säurechlorid und Alkohol, Schmelzpunkte in Grad I	Säurechlorid und Alkohol, Schmelzpunkte in Grad II	*Ag*-Salz und Jodalkyl, Schmelzpunkte in Grad I	*Ag*-Salz und Jodalkyl, Schmelzpunkte in Grad II	Existenzgebiet in Grad	Eigenschaften
Methyl-	. . . .	275—278	224—226	254—257	219—221	etwa 50 (35)	en. kr.-fl. (Schlieren und Stäbchen)
Äthyl-	. . . .	etwa 264	141	247—249	141	etwa 123 (107)	en. kr.-fl. (Stäbchen) 2 kr.-feste Formen
Propyl-	. . . .	249—251	122	240—243	123	etwa 128	en. kr.-fl. (Stäbchen und griesslich)
	iso-propyl-	185	148—150	184	148—150	etwa 35	en. kr.-fl. (Stäbchen)
Allyl-	. . . .	242—244	125	234—237	124	etwa 120	en. kr.-fl. (Schlieren und Stäbchen)
Butyl-	. . . .	218—220	114	214	111	etwa 105	en. kr.-fl. (griesslich und Stäbchen)
	iso-butyl (prim.)	214	152	—	—	62	en. kr.-fl. (Stäbchen)
	sek. Butyl-	275	255—257	—	—	etwa 20	en. kr.-fl.
Amyl-	. . . .	207	98	—	—	109	en. kr.-fl. (Stäbchen)
	iso-amyl (prim.)	186—188	143	184—186	144	etwa 44	en. kr.-fl. (griesslich und Stäbchen)
	akt. Amyl-	165	125	—	—	40	en. kr.-fl. (Stäbchen, nicht pleochroitisch)
	sek. Amyl- (Methylpropyl-carbinol)	—	84—86	—	—	—	mo. kr.-fl. (Stäbchen) 2 kr.-feste Formen
Hexyl-	. . . .	189	97	—	—	92	en. kr.-fl. (griesslich und Stäbchen) 2 kr.-feste Formen
	Cyclohexyl-	—	166—167	—	—	—	mo. kr.-fl. (griesslich) 2 kr.-feste Formen
Heptyl-	. . . .	182	93	—	—	89	en. kr.-fl. (wie bei dem *n*-Hexylester)
	Benzyl-	—	183	—	174—175	—	nicht kr.-fl.
Oktyl-	. . . .	176—178	94	174—175	94	etwa 81	en. kr.-fl. (zähe Schlieren)
Decyl-	. . . .	164	98	—	—	66	en. kr.-fl.
Dodecyl-	. . . .	156	100	—	—	56	en. kr.-fl. (griesslich und Stäbchen)
Cetyl-	. . . .	139—141	105	139—141	105	etwa 35	en. kr.-fl. (griesslich)

unreinigt). Die Alkylester der Azoxyzimtsäure sind sehr stark kr.-fl. und auffallend durch ihr grosses Gestaltungsvermögen im kr.-fl. Zustande, aber wegen ihrer Zersetzlichkeit keineswegs die besten Vertreter dieser Art. Auch die genauere Bestimmung der I. Schmp. leidet an dieser Zersetzlichkeit. In Fig. 9 und Tabelle 8 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Kurve der I. Schmp. sieht aus, als ob eine über mehrere Glieder hingehende Pendelung vorhanden wäre. Da die Oszillationen klein sind, so überwiegen wohl die Bestimmungsfehler infolge der Zersetzung der Substanzen bei den hohen Temperaturen der I. Schmp. Immerhin sind die Hauptrichtungen im Gange der Schmelzpunkte gut zu erkennen.

Dass die beiden aliphatischen Alkyle am Ende des Moleküls in ihrer Wirkung auf den überwiegend starren und linearen mittleren aromatischen Teil des Moleküls nicht recht aufkommen, darf man annehmen, wenn man das Fehlen stärkerer Oszillationen in den Schmelzpunkten erklären will.

Diphenylparaffine.

Es erschien mir wesentlich, nicht nur sauerstoffhaltige Kohlenstoffketten zu prüfen, wie in den voranstehenden Estern — die umfangreichen Versuche mit stickstoffhaltigen Ketten übergehe ich an dieser Stelle —, sondern auch homologe Diphenylparaffine. Die Methodik besteht hier in der Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in *pp'*-Dicarbonsäuren und deren Abkömmlinge oder in *pp'*-Dinitro- und *pp'*-Diaminoderivate und in der Kondensation dieser letzteren mit aromatischen Aldehyden. Die entstehenden Bisarylidenamine sind in ihrem mehr oder weniger kr.-fl. Charakter vergleichbar. Neben dem ersten Glied der Reihe, dem Bisarylidenaminodiphenylmethan selbst können die Abkömmlinge des Biphenyls Platz finden. Leider gelangt man über das 1, 5-Diphenylpentan nicht hinaus und schon bei diesem wird nach Versuchen von Herbert Brandt [1]) die Methode ungenau, weil die *pp'*-Dinitroverbindungen nicht mehr rein abzuscheiden und die Arylidenamine kaum mehr kristallinisch sind. Gleichwohl ist an den ersten Gliedern der Reihe die Oszillation in den I. Schmp. und in den kr.-fl. Existenzgebieten gut zu erkennen. Der Verlauf der Pendelung dürfte etwa dem der aliphatischen Dicarbonsäureester nahe kommen, wenn man das Biphenyl mit Oxalsäureester gleichstellt (Tabelle 9).

---

1) Diss. Halle 1922.

Tabelle 9.

Diaryliden pp'-Diamino-	Biphenyl			Diphenylmethan		1, 2-Diphenyläthan			1, 3-Diphenylpropan		1, 4-Diphenylbutan			1, 5-Diphenylpentan
	Schmelzpunkte in Grad		Eigenschaften u. Existenzgebiet	Schmelzpunkte in Grad	Eigenschaften	Schmelzpunkte in Grad		Eigenschaften u. Existenzgebiet	Schmelzpunkte in Grad	Eigenschaften	Schmelzpunkte in Grad		Eigenschaften u. Existenzgebiet	Eigenschaften
	I	II				I	II				I	II		
Benzal-	260	234	en.kr.-fl. 26	208	nicht kr.-fl.	—	168	Schwach mo. kr.-fl.	—	—	—	150	nicht kr.-fl. 2 kr.-feste F.	harzig nicht kr.-fl.
Zimtal-	>300	258	en.kr.-fl. sehr gross	157	nicht kr.-fl.	227	221	en. kr.-fl. 6	—	—	—	170	mo. kr.-fl.	—
Anisal-	nicht erreichbar kr.-fl. sublimierend	259	en.kr.-fl. sehr gross	158	nicht kr.-fl.	310 bis 312 teilw. Zersetzung	171	en. kr.-fl. etwa 140	134	nicht kr.-fl.	266 bis 270	154 bis 156	en. kr.-fl etwa 113	harzig nicht kr.-fl.
p-Äthoxy-benzal	nicht erreichbar kr.-fl. sublimierend	228	en.kr.-fl. sehr gross	—	—	etwa 310 Zersetzung	163	en. kr.-fl. > 145	126	nicht kr.-fl.	269 bis 272	166 bis 168	en. kr.-fl. 2 kr.-feste F. etwa 103	—
p-Methyl-benzal	nicht erreichbar kr.-fl. sublimierend	239	en.kr.-fl. sehr gross	145	nicht kr.-fl.	286	189	en. kr.-fl. 97	—	—	216 bis 218	162	en. kr.-fl. etwa 56	harzig nicht kr.-fl.
p-Nitro-benzol	nicht erreichbar	242	en.kr.-fl. sehr gross	218	nicht kr.-fl.	etwa 280 Zersetzung	215	en. kr.-fl. Sublimiert aus der kr.-fl. F. > 65	106	nicht kr.-fl.	257	214 bis 216	en. kr.-fl. etwa 42	harzig nicht kr.-fl.

Verkettung von Benzolkernen.

Der grosse Sprung, den die kr.-fl. Eigenschaften machen beim Übergang von *p*-disubstituierten Benzol- zu Biphenylabkömmlingen, wird auch bei der linearen Verkettung von drei und vier Benzolkernen bemerkbar. Die Methodik der Untersuchung war die gleiche wie bei den Diphenylparaffinen, doch konnte die Zunahme im kr.-fl. Zustand vom Biphenyl zum *pp'*-Diphenylbenzol nach Versuchen von E. Mauerhoff[1]) ausser bei den Arylidenaminen und der *pp'*-Dicarbonsäure auch bei der *pp'*-Dioxyverbindung verfolgt werden. Eine weitere Steigerung trat nach Versuchen von Erich Fischer[1]) in den Abkömmlingen des Dibiphenyls ein, doch wurde die Untersuchung durch die Schwierigkeit der Darstellung des Kohlenwasserstoffs etwas behindert. Es besteht kein Zweifel, dass bei der para-Benzolverkettung kein Oszillieren mit gerader und ungerader Zahl der Benzolkerne als Kettenglieder erfolgt. Der kr.-fl. Zustand nimmt ziemlich kontinuierlich mit der Zahl der Benzolkerne zu (Tabelle 10). Ich glaube hierin ein Zeichen dafür zu sehen, dass diese Benzolverkettung geradlinig ist oder mit anderen Worten, dass die Valenzrichtungen der Parastellung in einer Linie und diese mit dem Benzolsechseck in einer Ebene liegen. Eine Parallelverschiebung, auch eine Knickung der para-Valenzen ist zwar nicht durchaus unmöglich, in ungezwungener normaler Lage aber wohl nicht bevorzugt[2]). Zugunsten einer parallelen Verschiebung der para-Valenzrichtungen im Benzol könnte man allenfalls angeben, dass bei esterartiger Verlängerung der Kette in Poly-*p*-oxybenzoylestern[3]) und in Poly-*p*-azoverbindungen der kr.-fl. Zustand gleichfalls ohne Rücksicht auf eine gerade oder ungerade Zahl der Benzolkerne anwächst.

Die ersten kristallin-flüssigen Kohlenwasserstoffe.

Die aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe sind nicht kr.-fl. Die Kristalle der höheren Homologen im Paraffin sind zwar weich, aber kr.-fest, wie eine Untersuchung ihrer Formen lehrt. Eine kleine Sammlung reiner Paraffinkohlenwasserstoffe hat mir vor Jahren der inzwischen in Heidelberg verstorbene Prof. F. Krafft in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt. Die Vermutung, dass jene weichen Kristalle etwa den kr.-fl. Phasen entsprächen, die wahren spröden kr.-festen Formen aber bei tieferen Temperaturen noch zu finden wären, hat sich bei der Untersuchung mittels Kühlpolarisations-

---

[1]) Diss. Halle, 1922.

[2]) Vgl. Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, Leipzig 1924, S. 24.

[3]) Vgl. Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, Leipzig 1924, S. 32.

Tabelle 10.

	Benzol			Biphenyl			*p*-Diphenylbenzol				*p*-Dibiphenyl			
	Schmelzpunkte in Grad		Eigenschaften u. Existenzgebiet	Schmelzpunkte in Grad		Eigenschaften u. Existenzgebiet	Schmelzpunkte in Grad		Sinterungspunkte[1] in Grad	Eigenschaften u. Existenzgebiet	Schmelzpunkte in Grad		Sinterungspunkte[1] in Grad	Eigenschaften u. Existenzgebiet
	I	II		I	II		I	II			I	II		
pp'-Dinitro-	—	172	nicht kr.-fl.	—	233	nicht kr.-fl.	—	272	—	nicht kr.-fl.	285 bis 290	257 bis 260	240	en. kr.-fl. etwa 50
pp'-Diamino-	—	147	nicht kr.-fl.	—	122	nicht kr.-fl.	—	236	—	mo. kr.-fl.	etwa 215	195 bis 197	—	en. kr.-fl. etwa 20
Dibenzal-*pp'*-diamino	—	139	nicht kr.-fl.	260	234	en. kr.-fl.[1] 26	kr.-fl. sublimierend nicht erreichbar	315	285	en. kr.-fl. 2 kr.-feste F. sehr gross	> 360	249	etwa 229	en. kr.-fl. > 130
Dizimtal-*pp'*-diamino	—	223	mo. kr.-fl.	> 300	258	en. kr.-fl. sehr gross	> 340 Zersetzung	315	307	en. kr.-fl. sehr gross	nicht erreichbar (Zersetzung)	[illegible]	235	en. kr.-fl. sehr gross
Dianisal-*pp'*-diamino	339	211	en. kr.-fl. 128	nicht erreichbar	259	en. kr.-fl. sehr gross	> 320 Zersetzung	290	277	en. kr.-fl. 2 kr.-feste F. sehr gross	—	—	—	—
Bis-*p*-Methylbenzal-diamino	270	196	en. kr.-fl. 74	nicht erreichbar	239	en. kr.-fl. sehr gross	> 356	305	—	en. kr.-fl. sehr gross	—	—	—	—
Bis-*p*-Nitrobenzal-*pp'*-diamino	nicht erreichbar	164	en. kr.-fl. sublimiert aus der kr.-fl. Phase	nicht erreichbar	242	en. kr.-fl. sehr gross	? Zersetzung	290	272	en. kr.-fl.	—	—	—	—

[1]) Die Sinterungspunkte können Übergangspunkte sein.

mikroskop bis — 190° nicht verwirklichen lassen[1]. Eine gewisse Ähnlichkeit zwischen weichen festen Kristallen (von Paraffinen, Fettsäuren, Fettsäureestern) und kristallinen Harzen besteht in der Möglichkeit, beide einachsig aufzurichten.

Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen hatte ich in der Reihe Benzol → Biphenyl → *pp'*-Diphenylbenzol → *pp'*-Dibiphenyl vergeblich nach kr.-fl. Phasen gesucht. Doch war ich bei den *p*-Abkömmlingen dieser Kohlenwasserstoffe zu dem Resultat gekommen[2]: „Die Zunahme der kr.-fl. Eigenschaften bei Verlängerung der Kette ist so kräftig, dass es beim Dibiphenyl keiner langen Substituenten in Parastellung bedarf, um kr.-fl. Formen zu erzeugen.“ Schon die gewöhnlichen Nitro- und Aminoderivate sind kr.-fl.[3].

Als im vorvergangenen Jahre die schönen Untersuchungen von Gerngross[4] über das Quinquiphenyl und von Pummerer[5] über das Hexiphenyl erschienen, konnte ich voraussagen, dass diese Kohlenwasserstoffe kr.-fl. sind. Ich bin den Herren Prof. Gerngross und Prof. Pummerer zu grossem Danke verpflichtet, dass sie mir winzige Proben ihrer Präparate zur Verfügung stellten. Hier liegen die ersten kr.-fl. Kohlenwasserstoffe wirklich vor. Soweit die Beobachtung des Hexiphenyls zulässt, kann ich sagen, dass dieses in Übereinstimmung mit meiner Theorie der linearen Ketten und deren parallelen Anordnung viel stärker kr.-fl. ist als das Quinquiphenyl. Von gerader oder ungerader Zahl der verketteten Benzolkerne ist nichts zu spüren.

Quinquiphenyl: Beim Erhitzen in mit CO_2 gefüllten und zugeschmolzenen Röhrchen beginnt der Kohlenwasserstoff bei 350 bis 360° (korr. 370 bis 380°) zu sublimieren, schmilzt bei 375° (korr. 401°) zur kristallinen Flüssigkeit und bei 413° (korr. 445°) zur amorphen Flüssigkeit. Beim Abkühlen wurden dieselben Punkte ohne wesentliche Überkühlung[6] gemessen. Auch ergaben sich bei wiederholtem Schmelzen und Erstarren fast die gleichen Zahlen, obgleich das Präparat dabei eine geringe Zersetzung erlitt und sich etwas graugelblich färbte. Das Existenzgebiet der kristallinen Flüssigkeit ist nur mittelgross, + 44°, doch entspricht dies dem Sprung vom nicht kr.-fl. Dibiphenyl zum nächst längeren Homologen. Die Temperaturangaben

[1] Ber. **58**, 1802 (1925); Werner Selke, Diss. Halle 1924.
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 231 (1923).
[3] Erich Fischer, Diss. Halle 1922.
[4] Ber. **57**, 739 (1924).
[5] Ber. **57**, 84 (1924).
[6] Vgl. Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, S. 40.

sind auf die Schmelzpunkte von reinem Kalisalpeter, von reinem Zink und auf den Siedepunkt des Schwefels korrigiert. Als Heizbad diente ein Gemisch von $NaNO_3 + KNO_3$ in einem zylindrischen Gefäss[1]) von Jenaer Glas.

Mikroskopische Beobachtung. Das eingesandte Präparat von Quinquiphenyl bildete weisse doppelbrechende, harte und spröde Kristalltrümmer, sublimierte in Blättchen beim Erhitzen auf Quarzglasobjektträger unter Deckglas. Die ursprünglichen Kristalle und auch die Blättchen schmelzen beide zu tropfen- und schlierenförmiger, ziemlich beweglicher kristalliner Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen grösstenteils aus dem kr.-fl. Zustande unzersetzt sublimiert. Die amorphe Schmelze ist mit Gebläse erreichbar und gibt beim Erkalten zuerst die kristalline Flüssigkeit in Schlieren, dann eine doppelbrechende feste tafelige Kristallmasse, die beim Auskühlen ruckweise Risse und Sprünge bekommt, Das Quinquiphenyl bildet nur eine en. kr.-fl. Phase und wahrscheinlich nur eine kr.-feste Form.

Sexiphenyl. Die Substanz bildet tafelige Kristalle, sublimiert leicht beim Erhitzen, verwandelt sich zuerst in ein kristallines streifiges Harz, dann in eine schlierige kristalline Flüssigkeit, die stellenweise, besonders am Rande einachsig aufgerichtet ist. Kühlt man diese ab, so erscheint das kristalline Harz in Pocken und Stäbchen, und dann kommt eine kr.-feste Masse, deren Einheitlichkeit noch fraglich ist. Bei stärkerem Erhitzen der schlierigen kristallinen Flüssigkeit mit Gebläse entsteht unter fortdauerndem Sublimieren und Verdampfen aus dem kr.-fl. Zustande und unter geringer Zersetzung (Bräunung) die amorphe Schmelze, bei deren Abkühlung wieder die schlierige kristalline Flüssigkeit und die harzige Stäbchenphase sichtbar werden. Das Sexiphenyl würde demnach en. dimorph im kr.-fl. Zustande sein bei grossem Existenzgebiet, doch müssen die Beobachtungen an frischen Präparaten nachgeprüft werden, an denen sich dann auch die Übergangspunkte bestimmen lassen werden.

Für die Unterstützung, welche mir die „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft“ bei der Ausführung eines Teiles der vorstehenden Untersuchungen gewährte, spreche ich meinen allerbesten Dank aus.

---

[1]) Die Anwendung von Rundkölbchen an Stelle der zylindrischen Heizbäder bietet den Nachteil, dass man die Substanz schlechter sehen und mit der Lupe nicht beobachten kann.

Kontaktkatalyse und Aktivierung der Gase durch Adsorption.

(Bemerkungen zu der gleichnamigen Abhandlung von Taylor und Kistiakowsky[1]).)

Von

Georg-Maria Schwab und **Erich Pietsch.**

(Eingegangen am 21. 3. 27.)

In der genannten Untersuchung finden sich am Anfang und am Schluss einige kritische Bemerkungen zu unserer Untersuchung „Thermische Spaltung von Methan am Glühdraht“[2][3]).

Die Ansicht, dass wir das Eingehen der Adsorptionswärmen in die „beobachtete Aktivierungswärme“ nicht berücksichtigt hätten, kann sich nur auf unsere erste Veröffentlichung[2]) beziehen. In dieser gingen wir jedoch nur darauf aus, nachzuweisen, dass der Vorgang keinesfalls über freie Atome führen kann, dass insbesondere ein Aufbringen der hohen Sublimationswärme des Kohlenstoffs durch die Anwesenheit der festen Oberfläche vermieden wird. Eine Gliederung des Vorgangs in der Oberfläche wurde damals noch nicht versucht.

Diese Gliederung erfolgte dann in unserer zweiten Veröffentlichung[3]). Nach deren Erscheinen, das den Autoren anscheinend leider etwas spät bekannt wurde, dürfte die ganze Kritik überflüssig geworden sein. Denn wir haben dort bereits dem Gesichtspunkt der Berücksichtigung der Adsorptionswärmen, den die Verfasser so ausführlich darlegen, in vollem Umfange Rechnung getragen, und wir glauben, dass sachliche Meinungverschiedenheiten in der Auffassung der Aktivierung durch Adsorption zwischen uns und Taylor und Kistiakowsky nicht bestehen. Nur glauben wir, die Priorität für diesen Gesichtspunkt nicht Hinshelwood, sondern Polanyi zuschreiben zu sollen. Wenigstens, was die Adsorptionswärme der Endstoffe angeht.

Dass es sich bei den von uns[3]) eingeführten Adsorptionswärmen nur um eine erste Abschätzung handeln kann, liegt in dem zur Zeit

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **125**, 341 (1927).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 189 (1926).
3) Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 430 (1926).

der Arbeit vorhandenen Einblick in diese Materie begründet und dürfte von uns auch hinreichend zum Ausdruck gebracht worden sein. Dennoch möchten wir sie nicht als „willkürlich“ (nach Taylor und Kistiakowsky) aufgefasst wissen, um so mehr, da ihnen die wertvollen Überlegungen von Polanyi[1]) zugrunde liegen. Die Untersuchungen von Polanyi über das Adsorptionspotential (ε) lassen eindeutig erkennen, dass sich ε für freie Atome um den Wert von $\sim$ 25000 cal. gruppiert; für Stoffe dagegen, die gewöhnlich gasförmig sind, liegt ε, wie die Auswertung experimenteller Daten durch Berényi[2]) für ein und dieselbe Niveaufläche (und zwar die, die das Niveauvolumen $\varphi = 0$ umschliesst) zeigt, bei etwa 5000 cal. Für CH_4 insbesondere ist diese Forderung hinreichend erfüllt. Die Auswertung der Adsorptionsmessungen von Homfray[3]) durch Berényi[2]) führt zu $\varepsilon = 5200$ cal. Für H_2 ist ε von Polanyi aus der auch bereits für die Atome angewandten Beziehung $\varepsilon \sim k\sqrt{a}$ (a = van der Waalssche Attraktionskonstante, k = empirische Konstante des Adsorbens) in erster Annäherung zu 3000 cal. ermittelt worden. Es dürfte also für den vorliegenden Zweck genügen, die Adsorptionswärme der Molekel im Mittel zu 5000 cal. anzusetzen. Unterschiede je nach dem Adsorbens sind zweifellos vorhanden; jedoch fanden gerade Bone und Coward[4]) an Porzellan dieselbe Aktivierungswärme wie wir an unserm Katalysator. Es dürfte sich in beiden Fällen vielleicht um eine Kohlenstoffoberfläche, wie sie sich bei der Spaltung des CH_4 ausbildet, handeln. Eine genauere Kenntnis dieser Werte, wie sie Taylor und Kistiakowsky eben zu ermitteln beginnen, wäre uns selbstverständlich sehr willkommen gewesen.

Da demnach unseres Erachtens Gründe zu einer gegenseitigen Kritik nicht vorliegen, so hoffen wir dieselbe geschlossen.

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 161, 370 (1920); **27**, 143 (1921).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 640 (1920).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 129 (1910).
4) Journ. Amer. Chem. Soc. **93**, 1197 (1908).

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.
Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
21. März 1927.

Bücherschau.

Einführung in die Physik der Röntgenstrahlen für Ärzte und Studierende von L. Grebe. Zweite, umgearbeitete Auflage. Bonner Röntgenbücher, Band I. 69 Seiten mit 23 Abbildungen im Text. Friedrich Cohen, Bonn 1923. Geb. M. 2.50.

Ein hübsches, lehrreiches Büchlein, geschrieben für Mediziner als physikalische Einführung in das Wesen der Röntgenstrahlen und die Röntgentechnik. Da es jedoch von einem Physiker geschrieben ist, so wird es ausser Medizinern auch allen denen, die eine erste bequeme und doch alles Wesentliche berührende Darstellung der Röntgenstrahlenphysik brauchen, nützlichste Dienste leisten. Dass tatsächlich alles Wesentliche in dem Büchlein enthalten ist, beweise die Inhaltsangabe: Entstehung und Wesen der Röntgenstrahlen. Die Apparate zur Wellenlängenmessung an Röntgenstrahlen. Die Apparate zur Erzeugung von Röntgenstrahlen. Energiemessungen an Röntgenstrahlen; die Dosis. Streustrahlung und Fluoreszenzstrahlung. Die Strahlung der Röntgenröhre. Absorption und Härte der Röntgenstrahlen.

Eine etwas sorgfältigere Korrektur in bezug auf Druckfehler wäre erwünscht. Die Fig. 16 und 19 sind zu vertauschen. *L. Schiller.*

Untersuchungen über elektrische Resonanz. Sieben Abhandlungen aus den Jahren 1891 bis 1895. Mit einer Einleitung, dem Andenken an Heinrich Hertz gewidmet von V. Bjerknes. XXXII + 129 Seiten mit 22 Abbildungen im Text. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1923. Geh. M. 5.—, geb. M. 6.50.

Der Neudruck der klassischen Arbeiten von Bjerknes über die elektrische Resonanz, die er als einer der wenigen Schüler von Heinrich Hertz begonnen und nach dessen Tode zu dem durch die „Bjerknessche Methode der Dämpfungsbestimmung aus der Resonanzkurve“ allbekannten Ende geführt hat, wird allen Interessenten für die elektrischen Schwingungen sehr willkommen sein. Historisch von besonderem Interesse ist dabei gleichzeitig der Kampf, der wegen der Erscheinungen der „multiplen Resonanz“ damals um Hertz' Lehre geführt werden musste, und der zeigt, wie skeptisch auch wissenschaftlichste Kreise damals noch den Hertzschen Erfolgen gegenüberstanden.

Was aber dem Büchlein originalen Wert verleiht, sind die ausführlichen persönlichen Erinnerungen an Heinrich Hertz, die Bjerknes seinen Arbeiten vorausschickt, und durch die uns ein tiefer Einblick in die geistige Werkstatt eines unserer Grössten eröffnet wird. Wenn wir hier sehen, wie das Prinzip der höchsten Ökonomie der geistigen Arbeit dominiert, so wird uns einigermassen verständlich, wie Hertz in seinem kurzen Leben so Grosses leisten konnte. *L. Schiller.*

Kolloidchemie von R. E. Liesegang. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1926.

Mit grossem Geschick führt uns der Autor in der verwirrenden Fülle der Einzelheiten auf einem Gebiet, wo noch das Meiste in der Entwicklung begriffen ist. Auch der Fachmann wird die sorgfältige Übersicht eines guten Kenners der Kolloidliteratur gerne zur Orientierung zu Rate ziehen. *Rona* (Berlin).

Eingegangene Bücher.

Baars, Dr. E., Über den Zustand des Ammoniaks in wässeriger Lösung (Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. Herz, Band XXIX). (Ferdinand Enke, Stuttgart.) Geh. M. 4.50.

Doelter-Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, Bd. III, 13. (Theodor Steinkopff, Dresden.) Geh. M. 8.—.

Doelter-Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV, 8, Bg. 1 bis 20. (Theodor Steinkopff, Dresden.) Geh. M. 8.—.

Dowell: A New Measuring Micrometer (The Aberdeen University Press) II.

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften (herausgegeben von der Schriftleitung der „Naturwissenschaften", V. Band). (Julius Springer, Berlin.) Geh. M. 21.—, geb. M. 22.50.

Faust, Dr. O., Kunstseide (Sonderausgabe aus der kolloidchemischen Technologie, herausgegeben von Dr. Raph. Ed. Liesegang). (Theodor Steinkopff, Dresden.) Geh. M. 3.—.

Frey-Ostwald, Ambronn-Festschrift der kolloidchemischen Beihefte. (Theodor Steinkopff, Dresden.) Geh. M. 18.—.

Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. I, Geschichte der Physik, Vorlesungstechnik. (Julius Springer, Berlin.) Geh. 31.50, geb. M. 33.60.

Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. II, Elementare Einheiten und ihre Messung. (Julius Springer, Berlin.)

Haas, Die Welt der Atome. (Walter de Gruyter & Co.) Geh. M. 4.80, geb. M. 6.—.

Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung zu Berlin-Dahlem, Sonderheft Nr. II. (Julius Springer, Berlin.) M. 24.—.

Oppenheimer-Pincussen, Tabulae Biologicae, Bd. I. (Junk, Berlin.)

Oppenheimer-Pincussen, Tabulae Biologicae, Bd. II. (Junk, Berlin.)

Przibram, Die anorganischen Grenzgebiete der Biologie. Sammlung Borntraeger, Bd. 10. (Borntraeger, Berlin.) M. 7.50.

Reitstötter, Josef, Die Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe (Sonderausgabe aus der kolloidchemischen Technologie). (Theodor Steinkopff, Dresden.) Geh. M. 3.—.

Twyman-Dowell, A new automatic Screw-Cutting Lathe (University Press).

Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. XVI, Dr. Robert Schwarz, Anorganische Chemie. (Theodor Steinkopff, Dresden.)

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRUHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

126. BAND, 5./6. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1927

Ausgegeben Mai 1927

Printed in Germany